

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VERTRETEN DURCH

H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

173. BAND, 4. HEFT

MIT 5 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 15. MÄRZ 1960)



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1960

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Hefen, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommen die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 173

Inhaltsverzeichnis

Heft 4

Originalabhandlungen

	Seite
CSAPO, F., und H. REPETSCHNIG, Die Bestimmung des Germaniums in hochprozentigen Materialien	273
SINGH, B., S. S. SAHOTA and M. S. MANKOTIA, Complexometric Estimation of Ferric Iron	275
HÜBSCH, H. †, und K. NEHRING, Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach den Methoden von KJELDAHL und DUMAS	278
BODE, H., und E. HETTWER, Über das Mitreißen von Verunreinigungen bei der Fällung des Tellurs mit SO ₂ aus salzsauren Lösungen.	285
HEYROVSKÝ, A., Mercurimetrische Titrationsen von aromatischen Borverbindungen. Ein Beitrag zur Reaktion der aromatischen Borderivate mit Quecksilberionen. Mit 4 Textabbildungen	301

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Bestimmung des Germaniums in hochprozentigen Materialien

Von

FRANZ CSAPO und HANS REPETSCHNIG

(Eingegangen am 24. September 1959)

Die Mehrzahl der zur Germaniumbestimmung vorgeschlagenen Methoden ist darauf abgestellt, möglichst kleine Gehalte des Metalls sicher zu erfassen. Dies gilt unter anderem für die spektralanalytischen, polarographischen sowie die photometrischen oder colorimetrischen Verfahren. Zur Analyse von Materialien mit verhältnismäßig hohem Germaniumgehalt wird man diese Methoden schon wegen des meist großen apparativen Aufwandes nicht gern heranziehen und lieber gravimetrische oder maßanalytische Verfahren verwenden. Die gravimetrischen Bestimmungsmethoden, die auf der Fällung des Germaniums als Sulfid⁴ oder als Tanninverbindung² beruhen, haben aber nach unseren Versuchen erhebliche Nachteile. Die Abscheidung des Germaniums als Sulfid birgt einerseits die Gefahr des Mitfällens von Verunreinigungen in sich, andererseits können sich leicht Verluste beim Auswaschen, Lösen, Eindampfen der Lösung, Glühen des Niederschlages usw. ergeben. Die Fällung des Germaniums mit Tannin ist einfacher durchzuführen, sie liefert aber, wenn nicht zuvor eine weitgehende Trennung von den Begleitmetallen erfolgt, regelmäßig überhöhte Werte.

Das von CLULEY¹ vorgeschlagene volumetrische Verfahren erwies sich dagegen für unsere Zwecke als sehr geeignet. Das Verfahren beruht darauf, daß man die auf einen bestimmten pH -Wert neutralisierte Lösung mit Mannit versetzt und die entstandene Mannitogermaniumsäure mit Lauge bis zu dem gleichem pH -Wert titriert. Störende Beimengungen (Metallsalze, Arsen, Bor) beseitigt CLULEY durch Fällern des Germaniums als Sulfid. Dabei müssen aber die mit der Sulfidfällung verbundenen Unannehmlichkeiten in Kauf genommen werden. Wir ziehen deshalb die Isolierung des Germaniums durch Extraktion vor, deren Grundlagen von FISCHER u. HARRE³ eingehend untersucht worden sind und mit der wir bei polarographischen, colorimetrischen und gravimetrischen Germaniumbestimmungen bereits gute Erfahrungen gemacht haben. Die Extraktion des Germaniums erfolgt aus stark salzsaurer Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff. Aus dem Extrakt wird es mit Wasser wieder ausgezogen.

Durch diese Operationen ist nicht nur eine Trennung von Arsen und den meisten Metallsalzen erreicht, sondern auch von Bor, dessen prozentige Verteilung bei Anwendung von 9 n HCl etwa 5 Größenordnungen tiefer liegt als die des Germaniums. (Durch die CCl_4 -Extraktion aus saurer Lösung werden nicht nur die störenden Begleitelemente aus dem zu analysierenden Material beseitigt, sondern auch die aus der Glasapparatur beim alkalischen Aufschluß etwa eingeschleppten Verunreinigungen entfernt). CLULEY arbeitet bei seinem Bestimmungsverfahren in schwefelsaurer Lösung und verlangt Abwesenheit anderer Säuren. Da die von uns angewandte Extraktion in salzsaurer Lösung durchgeführt wird, enthalten unsere Lösungen erhebliche Mengen Salzsäure. Vergleichende Vorversuche ergaben, daß die Titration in Gegenwart entsprechender Mengen HCl zu denselben Resultaten führt wie in schwefelsaurem Medium.

Durchführung der Bestimmung

Das Analysenmaterial soll möglichst frei von organischer Substanz sein. Die Höhe der Einwaage richtet sich nach dem erwarteten Germaniumgehalt, der 50 mg nicht überschreiten soll. Es wird also eine entsprechende Menge, z. B. 0,5 g Probe mit 2,5 g Na_2O_2 im Nickeltiegel vorsichtig aufgeschlossen und erkalten lassen. Die Schmelze wird mit 80–100 ml dest. Wasser ausgelaugt. Die Suspension wird in einen, zuvor mit 250 ml CCl_4 beschickten, 750–1000 ml fassenden Scheidetrichter (Schott, zylindrische Form mit angesetzter Stabcapillare) gebracht, vorsichtig mit gekühlter, konz. Salzsäure neutralisiert und darüber hinaus auf über 8 n HCl-Konzentration gebracht (Kühlung!). Darauf wird dreimal je 30 sec lang geschüttelt, absetzen gelassen, das letzte Mal bis zur vollständigen Trennung der Phasen, d. i. 20–30 min. Die CCl_4 -Phase wird in einen zweiten, 500 ml fassenden Scheidetrichter abgelassen. Die im ersten Trichter verbliebene, wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 50 ml CCl_4 ausgeschüttelt und auch diese CCl_4 -Extrakte werden der Hauptmenge beigelegt. Die so vereinigte organische Phase wird hierauf viermal mit je 20 ml Wasser extrahiert, der wäßrige Extrakt wird in einen 100 ml-Meßkolben abgelassen und in diesem mit Wasser aufgefüllt. Ein aliquoter Teil der Lösung, der etwa 20 mg Ge enthalten soll, wird mit dest. Wasser auf ungefähr 50 ml verdünnt und zur Titration in einen 100 ml-Glasbecher übergeführt. Die Lösung wird (mit pH -Meter, Glas- und ges. Kalomelektrode) durch Zufügen von etwa 1 n carbonatfreier Natronlauge auf pH 6,2 eingestellt, (bei etwaigem Überschreiten wird mit

Tabelle.

Serie	Ge-Einsatz	Ge-Menge mg	Verbrauch NaOH- Lösung ml	1 ml NaOH- Lösung $\approx$ mg Ge
I	wäßr. Lsg.	20	12,45	1,61
	Aufschluß	10	6,15	1,63
II	wäßr. Lsg.	20	14,90	1,34
	Aufschluß	20	15,15	1,32
	Aufschluß	5	3,77	1,33

verd. Schwefelsäure zurückgenommen) und unter magnetischem Rühren mit 15 g Mannit versetzt. Es soll ungelöster Mannit im Glas verbleiben. Durch Bildung von Mannitgermaniumsäure sinkt der pH -Wert deutlich ab, worauf vorsichtig, unter Rühren, mit gestellter carbonatfreier 0,02 n

NaOH-Lösung auf pH 6,2 zurücktitriert wird. Der Ge-Gehalt ist dem Verbrauch an NaOH-Maßlösung proportional. Zum Einstellen der Lauge dient am besten reines GeO_2 , das ebenso wie die Analysenprobe aufgeschlossen und zur Titration vorbereitet wird.

Kontrollbestimmungen. Mit gegebener Lauge wurde einerseits eine rein wäßrige Lösung bekannten Germaniumgehaltes titriert, andererseits wurde eine bekannte Menge Germaniumdioxid alkalisch oxydierend aufgeschlossen, aus saurer Lösung mit CCl_4 extrahiert und titriert. Man erkennt aus der Tabelle, daß die Analysenergebnisse befriedigend übereinstimmen. (Die beiden Serien wurden mit Lauge verschiedener Konzentration durchgeführt.)

Zusammenfassung

Zur quantitativen Bestimmung des Germaniums in Produkten höherer Konzentration eignet sich ein maßanalytisches Verfahren, das auf der Titration von Mannitogermaniumsäure mit Lauge beruht.

Das zu untersuchende Material wird alkalisch oxydierend aufgeschlossen, das Germanium wird dann aus stark salzsaurer Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, nach Rückextraktion mit Wasser wird Mannit zugesetzt und die entstandene Mannitogermaniumsäure mit Lauge potentiometrisch titriert. Das Verfahren gibt genaue Resultate.

Literatur

¹ CLULEY, H. J.: Analyst **76**, 517 (1951); vgl. diese Z. **143**, 52 (1954). — ² DAVIES, G. R., u. G. MORGAN: Analyst **63**, 388 (1938). — ³ FISCHER, W., u. W. HARRE: Angew. Chem. **66**, 165 (1954). — ⁴ JOHNSON, J. B., u. L. M. DENNIS: J. Amer. chem. Soc. **47**, 790 (1925).

Dr. F. CSAPO, Bleiberger Bergwerks-Union, Arnoldstein, Kärnten (Österreich)

Department of Chemistry, Panjab University, Hoshiarpur, India

Complexometric Estimation of Ferric Iron

By

BALWANT SINGH, S. S. SAHOTA and M. S. MANKOTIA

(Received September 28, 1959)

Complex formation by iron(III) with disodium dihydrogen ethylene diamine tetra-acetate is far more stable than the corresponding iron(II) complex. If, therefore, there is a trace of ferrous iron present there will be a potential jump at the end-point of the complexometric titration of ferric iron². According to L. T. BUTT and N. STRAFFORD¹ iron(III), even in the presence of comparatively large amounts of phosphates, can be determined by titration with ethylene diamine tetra-acetic acid using ammonium thiocyanate as an indicator and extracting the ferric thiocyanate with amyl alcohol provided the p_H is controlled at 2.0 to 2.4 at the end-point. P. WEHBER⁵ showed that if at p_H 2.0 to 3.5 iron(III) is

titrated with ethylene diamine tetra-acetic acid, at the equivalence point the oxidation-reduction potential drops strongly. The potential jump can be found electrometrically, or by means of an oxidation-reduction indicator. In the decomposition product of Bindschedler's green, a very good oxidation-reduction indicator is obtained which is excellent for titrating ferric iron.

Iron(III) in presence of iron(II) is titrated under carbon dioxide stream at pH 2 with EDTA using salicylic acid as an indicator³. G. GOPALA RAO et al.⁴ have shown that in acetate buffer of pH 4.39, iron(III) can be titrated with EDTA by using two drops of 0.1 N iron(II) solution and 0.2 ml of two per cent cacotheline solution as indicator under carbon dioxide atmosphere. When all ferric iron is complexed, iron(II) reduces the indicator which changes its colour from yellow to pink.

Many methods are based on a colour complex formed by ferric ions with thiocyanate ions. Unfortunately, this complex is susceptible to variations in acidity, thiocyanate reagent concentration and temperature, but when these factors are controlled, good results are obtained. In complexometric titrations of ferric iron with EDTA, the end-point is not sharp when thiocyanate alone is used as indicator. To obviate these difficulties a mixture of potassium thiocyanate and p-anisidine in equimolecular proportion has been used as an indicator in the present work, in which an attempt has been made to determine ferric ions in presence of other metallic ions by using EDTA as a complexometric reagent.

Experimental

Preparation of Potassium Thiocyanate-p-Anisidine Indicator

9.7175 g of potassium thiocyanate were dissolved in water and the volume of the solution was made to 50 ml to form 0.2 N potassium thiocyanate solution. 1.2315 g of p-anisidine were dissolved in ethyl alcohol and the total volume of the solution was made to 50 ml to form 0.2 N p-anisidine alcoholic solution. The two solutions were mixed together and the mixture was used as potassium thiocyanate-p-anisidine indicator.

Estimation of Ferric Iron in Presence of other Metallic Ions

A known amount of ferric nitrate (A. R.) was taken in a conical flask. Twenty ml of water and two drops of the indicator solution were added to it. The mixture was titrated with 0.0167 M EDTA (disodium salt) solution. At the end-point colour of the reaction mixture changed sharply from violet to yellow. This titration was, then, performed in presence of barium chloride, calcium chloride, magnesium sulphate, mercuric chloride, manganese sulphate, strontium nitrate, chromium sulphate or zinc sulphate respectively. All these titrations were also repeated by using Bindschedler's green as an indicator.

For comparison some typical results obtained by using potassium thiocyanate-p-anisidine and Bindschedler's green as indicators are given in the Table.

In the complexometric titrations of ferric iron with EDTA, potassium thiocyanate-p-anisidine indicator gives quantitative results which are comparable with those obtained by using Bindschedler's green as an

Table. *Titration of Ferric Iron with 0.0167 M Ethylenediamine Tetraacetic Acid (Disodium Salt) in Presence of Various Metallic Salts*

Metallic salt added		Weight of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		
		Taken	Found	
			Potassium thio- cyanate-p- anisidine indicator	Bind- schedler's green indicator
	g	g	g	g
		0.0337	0.0337	0.0337
		0.1010	0.1010	0.1010
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0326	0.0539	0.0539	0.0539
	0.0489	0.0808	0.0809	0.0809
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0365	0.0673	0.0673	0.0673
	0.0548	0.1010	0.1013	0.1010
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0205	0.0337	0.0337	0.0337
	0.0411	0.0673	0.0675	0.0673
HgCl_2	0.0362	0.0539	0.0539	0.0539
	0.0543	0.0808	0.0811	0.0805
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.0372	0.0673	0.0673	0.0675
	0.0558	0.1010	0.1010	0.1013
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.0176	0.0337	0.0337	0.0337
	0.0423	0.0808	0.0811	0.0811
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0.0523	0.0539	0.0539	—
	0.0784	0.0808	0.0809	—
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0479	0.0673	0.0673	0.0673
	0.0719	0.1010	0.1013	0.1013

indicator. Ferric iron alone or in presence of each of the salts given in the Table can be volumetrically determined by titrating with EDTA as complexometric reagent using potassium thiocyanate-p-anisidine indicator.

All chemicals used in this investigation are of guaranteed purity.

Summary

Ferric iron has been determined alone or in presence of barium chloride, calcium chloride, magnesium sulphate, mercuric chloride, manganese sulphate, strontium nitrate, chromic sulphate or zinc sulphate by titrating it with EDTA, using potassium thiocyanate-p-anisidine indicator. In these complexometric titrations, the quantitative results obtained by

using potassium thiocyanate-p-anisidine indicator are comparable with those obtained with Bindschedler's green indicator; and the metallic salts mentioned above do not interfere in the estimation of ferric iron by this method.

References

- ¹ BUTT, L. T., and N. STRAFFORD: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 124 (1955). — ² FLASCHKA, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 361; cf. Z. analyt. Chem. **144**, 397 (1955). — ³ HOSHIKAWA, G.: Japan Analyst **4**, 582 (1955). — ⁴ RAO, G. GOPALA, V. NARAYANA RAO and G. SOMIDEVAMMA: Z. analyt. Chem. **152**, 346 (1956). — ⁵ WEHBER, P.: Z. analyt. Chem. **149**, 161 (1956).

Dr. BALWANT SINGH, Chemistry Department, Panjab University, Hoshiarpur (India)

Aus dem Oskar Kellner-Institut für Tierernährung Rostock
(Direktor: Prof. Dr. Dr. K. NEHRING)

Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach den Methoden von Kjeldahl und Dumas

Von

H. HÜBSCH † und K. NEHRING

(Eingegangen am 12. Oktober 1959)

1. Problemstellung

In zahlreichen Stickstoffbilanzversuchen an Ratten und Schweinen, die bis zum Jahre 1957 an unserem Institut durchgeführt wurden, war es nicht möglich, den von den Tieren theoretisch retinierten Stickstoff im Tierkörper wiederzufinden⁶. Bei den Versuchen an Ratten betrugen die „N-Verluste“ im allgemeinen 10–40% des retinierten Stickstoffs, bei Schweineversuchen wurde ein durchschnittlicher „N-Verlust“ von 16% des retinierten Stickstoffs festgestellt. Auch aus dem Institut für Tierernährung der Universität Kiel wurde auf Grund einer Reihe von Dissertationsarbeiten^{2,4,7,9}, die sich mit diesen Fragen beschäftigten, über Differenzen zwischen dem erwarteten N-Ansatz und den gefundenen N-Mengen von 10–35% berichtet. Bei Untersuchungen von K. SCHILLER⁸ und M. BECKER¹ konnte das Auftreten von N-Verlusten nicht bestätigt werden, während bei neueren, in unserem Institut durchgeführten Untersuchungen wieder N-Verluste in gleicher Höhe festgestellt wurden. In gleichzeitig durchgeführten C-Bilanzversuchen sind keine C-Verluste aufgetreten. Das bedeutet, daß mechanische Verluste beim Aussammeln von Kot und Harn nicht vorgekommen sind.

Da die Ursache für diese N-Verluste in methodischen Unzulänglichkeiten der Untersuchungsverfahren liegen konnte, sollten die N-Bestimmungsmethoden nach KJELDAHL und nach DUMAS im Rahmen dieser Arbeit auf ihre Übereinstimmung in den Versuchsergebnissen untersucht werden. Außerdem wurde die übliche Methode von KJELDAHL mit einer modifizierten Aufschlußmethode unter Verwendung von H_2O_2 verglichen.

2. Vergleichende Stickstoffbestimmungen

Methodik

Die Aufschlüsse nach KJELDAHL wurden unter den üblichen Bedingungen durchgeführt⁵. Folgende Änderungen der Vorschrift wurden vorgenommen:

- a) Als Katalysator wurde ein Gemisch von 4 g KHSO_4 und 1 g CuSO_4 verwendet.
- b) Im Aufschluß wurde nach Verdünnung mit Wasser das gebildete NH_3 durch Destillation im Parnas-Wagner-Apparat bestimmt.

Die N-Bestimmungen nach DUMAS³ wurden mit folgenden Änderungen der Vorschrift vorgenommen:

An Stelle eines Schnabel-Verbrennungsrohres wurde ein gewöhnliches Supremax-Glasrohr verwendet. Die „bleibende Rohrfüllung“ wurde durch ein Kupferdrahtrohr (etwa 7 cm lang), das nach jeder Analyse durch Abspülen mit verd. Salzsäure und Trocknen mit Wasser-Aceton gereinigt wurde, abgeschlossen. Danach folgte eine etwa 10–12 cm lange Schicht drahtförmigen Kupferoxyds. Sie wurde mittels eines Kupferoxyddrahtnetzes festgelegt. Durch diese Anordnung erübrigte sich die Reduktion eines Teiles der „bleibenden Rohrfüllung“ im Wasserstoffstrom.

Durchführung der Versuche

Es wurden Stickstoffbestimmungen nach beiden Methoden an insgesamt 12 verschiedenen Substanzen durchgeführt. Zur Untersuchung kamen: 4 Proben Rattenharn, 6 Proben Rattenkot, Futtermischung für Ratten (II), Gerste „Saale“.

Außerdem wurde der Vergleich beider Methoden an Substanzen von bekanntem theoretischen Stickstoffgehalt vorgenommen. Zur Untersuchung kamen: Chloramin, Harnstoff, 8-Hydroxychinolinglucose.

In jedem Falle wurden die Analysen in mindestens 3 Parallelen durchgeführt. Bei der Dumas-Methode sind jeweils 4–6 Untersuchungen notwendig, um zu einem einigermaßen gesicherten Wert zu kommen.

Diskussion der Ergebnisse

Betrachtet man zusammenfassend die Ergebnisse der Stickstoffuntersuchungen nach KJELDAHL und DUMAS, die in Tab. 1 (S. 280) zusammengefaßt sind, so läßt sich feststellen, daß die Abweichung der nach beiden Methoden gefundenen Werte maximal 5% beträgt. Im Falle des Rattenharns vom 7. 2. 1957 und der Futtermischung für Ratten (II) ist die Übereinstimmung der Werte sehr gut. Die Abweichungen gehen im übrigen nach beiden Richtungen, wenn auch bei Rattenharn im allgemeinen die Kjeldahl-Werte nach unten tendieren. Bei den übrigen Proben lieferte die Kjeldahl-Methode höhere Werte als die Dumas-Methode.

Im Durchschnitt aller Werte ergab die Kjeldahl-Methode einen um ein geringes höheren Wert.

Wie Tab. 2 zeigt, lieferte die Untersuchung der reinen Substanzen im allgemeinen ein ähnliches Bild; es liegen jedoch die Werte nach DUMAS etwas höher als nach KJELDAHL. Die Werte nach KJELDAHL stimmen

Tabelle 1. Übersicht über die Versuchsergebnisse der Stickstoffbestimmungen

Substanz	Anzahl der Analysen		Mittelwerte der Aufschlüsse		Maßeinheit	Kjeldahl-N in Prozent des Dumas-N
	nach KJELDAHL	nach DUMAS	nach KJELDAHL	nach DUMAS		
Rattenharn 30. 1. 57	4	8	16,32 $\pm$ 0,078	17,03 $\pm$ 0,146	mg N/ml Harn	95,89
Rattenharn 4. 2. 57	4	7	23,10 $\pm$ 0,066	23,00 $\pm$ 0,174	mg N/ml Harn	100,43
Rattenharn 11. 2. 57	3	8	25,98 $\pm$ 0,007	26,30 $\pm$ 0,285	mg N/ml Harn	98,78
Rattenharn 13. 2. 57	3	8	25,83 $\pm$ 0,053	26,20 $\pm$ 0,206	mg N/ml Harn	98,59
Gerste „Saale“	6	10	17,88 $\pm$ 0,052	18,66 $\pm$ 0,145	mg N/g Gerste	95,82
Futter- mischung II	4	9	26,56 $\pm$ 0,071	26,23 $\pm$ 0,193	mg N/g Subst. in Tr.-S.	101,26
Kot, Ratte 14	4	8	51,01 $\pm$ 0,115	49,17 $\pm$ 0,214	mg N/g Subst. in Tr.-S.	103,74
Kot, Ratte 19	4	9	49,88 $\pm$ 0,095	48,11 $\pm$ 0,190	mg N/g Subst. in Tr.-S.	103,68
Kot, Ratte 23	5	8	48,12 $\pm$ 0,125	46,26 $\pm$ 0,117	mg N/g Subst. in Tr.-S.	104,02
Ratte 14	4	11	102,16 $\pm$ 0,260	97,67 $\pm$ 0,421	mg N/g Subst. in Tr.-S.	104,59
Ratte 19	4	11	116,74 $\pm$ 0,258	110,94 $\pm$ 0,255	mg N/g Subst. in Tr.-S.	105,23
Ratte 23	4	11	106,49 $\pm$ 0,156	101,19 $\pm$ 0,326	mg N/g Subst. in Tr.-S.	105,23
						101,44

gut mit den theoretischen Werten überein, während nach DUMAS etwas höhere Werte erhalten wurden. Im übrigen waren bei allen Untersuchungen die Schwankungen bei der Kjeldahl-Methode geringer, und es ist daher eine geringere Anzahl von Paralleluntersuchungen erforderlich als bei der Dumas-Methode. Letztere erfordert ein sehr sorgfältiges Arbeiten, um gut übereinstimmende Werte zu erhalten. Aus diesen Gründen sind die nach dem Kjeldahl-Verfahren erhaltenen Werte als gesicherter anzusehen.

Es muß nun die Frage untersucht werden, ob die Unterschiede der Versuchsergebnisse nach beiden Methoden die Ursache sein können für die bei früheren Untersuchungen beobachteten „N-Verluste“. Um hier eine Aussage machen zu können, führten wir eine Überschlagsrechnung (s. Tab. 3) durch, bei der die nach KJELDAHL gefundenen N-Werte korrigiert wurden entsprechend ihrer durchschnittlichen Abweichung vom Dumas-Wert (Harn -2% ; Futtermittel $\pm 1\%$; Kot $+4\%$; Tier $+5\%$).

Tabelle 2. Ergebnisse der Untersuchung reiner Substanzen

	Chloramin T Theoretischer Wert: 4,97% N Gefunden nach		Harnstoff Theoretischer Wert: 46,65% N Gefunden nach		8-Hydroxy- chinolin-Glucose Theoretischer Wert: 18,27 mg N/g Substanz Gefunden nach DUMAS mg N/g Substanz
	DUMAS Prozent N	KJELDAHL Prozent N	DUMAS Prozent N	KJELDAHL Prozent N	
Einzelwerte	5,09 5,25 5,48 4,66 5,50 5,06	4,79 5,02 5,02 4,91 4,91	48,96 48,68 47,20 49,28	46,39 46,85 47,18 47,20	17,99 18,76 18,06 18,79 18,36 18,99 18,57 19,03 18,58 19,42
Mittelwerte	$5,17 \pm 0,126$	$4,95 \pm 0,038$	$48,53 \pm 0,46$	$46,91 \pm 0,19$	$18,66 \pm 0,14$ (17,99–19,42)
Kjeldahl-N in Prozent des Dumas-N		95,74		96,66	
Kjeldahl-N in Prozent des theoretischen Wertes		99,59		100,55	
Dumas-N in Prozent des theoretischen Wertes		104,02		104,03	102,13

Diese Rechnung zeigt, daß bei Berücksichtigung der Abweichungen zwischen Kjeldahl-N-Wert und Dumas-N-Wert der beobachtete N-Verlust nicht verringert wird, sondern im Gegenteil noch größer zu werden scheint. Diese Untersuchungen sprechen nicht dafür, daß der Grund für die aufgetretenen „N-Verluste“ in einer Ungenauigkeit der N-Bestimmung nach dem Kjeldahl-Verfahren liegen kann.

Da die Abweichungen der Kjeldahl-N-Werte von den Dumas-N-Werten, die maximal 5% betragen, nicht gerichtet sind, und auch Beispiele

mit tadelloser Übereinstimmung vorliegen, kann man aus den durchgeführten Untersuchungen den Schluß ziehen, daß beide N-Bestimmungsmethoden einander gleichwertig sind. Demgemäß wird man nicht bei der

Tabelle 3. *Beispiel der Überschlagsrechnung*

	Gefunden nach KJELDAHL, Gramm N je Tier in 30 Tagen	Kjeldahl-Wert korrigiert entspr. der Abweichung vom Dumas-Wert, Gramm N je Tier in 30 Tagen
N-Einnahme	6,612	6,546
— N-Ausgabe Kot .	—1,240	—1,190
— N-Ausgabe Harn .	—3,075	—3,013
Retinierter N . . .	2,297	2,343
+ N im Jungtier . .	+2,228	+2,117
theoretischer Gesamt- N-Wert	4,525	4,460
— N gefunden . . .	—3,910	—3,715
N-Verlust	0,615	0,745
N-Verlust in Prozent der N-Einnahme .	9,30	11,38
N-Verlust in Prozent des retinierten N .	26,77	31,79

Anwendung der Kjeldahl-Methode die Erklärung für die aufgetretenen „N-Verluste“ sehen können. Diese müssen eine andere, bisher ungeklärte Ursache haben.

Abschließend läßt sich noch sagen, daß für die Praxis der Kjeldahl-Methode der Vorzug zu geben ist, da diese eine geringere Streuung der Einzelwerte zeigt als die Dumas-Methode und außerdem in der Handhabung sehr viel einfacher ist.

3. Vergleichende Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Kjeldahl und einer modifizierten Aufschlußmethode unter Verwendung von H_2O_2

Die Aufschlüsse nach KJELDAHL wurden unter den üblichen Bedingungen mit der Änderung¹⁰ durchgeführt, daß als Katalysator ein Gemisch von 4 g KHSO_4 und 1 g CuSO_4 verwendet wurde.

Die modifizierte Methode richtete sich nach der gleichen Vorschrift, jedoch mit folgenden Änderungen:

Außer H_2SO_4 und Katalysatoremischung (wie oben beschrieben) wurde der zu untersuchenden Substanz jeweils tropfenweise 30%iges H_2O_2 bis zum Klarwerden zugegeben (25—30 ml H_2O_2 bei 2 g Einwaage). Zu beachten ist, daß vor der Analyse ein Blindwert für das H_2O_2 angefertigt werden muß (Wasserstoffperoxyd ist häufig mit Barbitursäure stabilisiert).

Beim Aufschluß färbt sich die anfangs klare Lösung dunkel, wird aber nach kurzer Zeit (20—30 min) wieder klar.

Es wurden 21 verschiedene Substanzen nach beiden Methoden auf ihren N-Gehalt untersucht. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 4.

Tabelle 4. *Ergebnisse der vergleichenden Untersuchungen nach der Kjeldahl-Methode und der Methode mit H_2O_2*

Substanz	Aufschlußdauer		Mittelwerte der Aufschlüsse		H_2O_2 -N in Prozent des Kjeldahl-N (KJ.-N = 100)
	KJELDAHL in Minuten	mit H_2O_2	nach KJELDAHL in Prozent N	mit H_2O_2 in Prozent N	
Fischmehl	75	25—30	8,92 $\pm$ 0,024	8,89 $\pm$ 0,017	99,66
Volleipulver	120	45	7,45 $\pm$ 0,006	7,48 $\pm$ 0,013	100,40
Tierkörpermehl	90—105	30	8,91 $\pm$ 0,050	8,87 $\pm$ 0,030	99,55
Hefe	90—105	25—30	5,37 $\pm$ 0,010	5,40 $\pm$ 0,018	100,56
Magermilch-pulver	80—100	20—25	5,55 $\pm$ 0,017	5,55 $\pm$ 0,010	100,00
Sojaschrot	120	25	7,79 $\pm$ 0,007	7,82 $\pm$ 0,028	100,39
Lupinenschrot	105—120	15	6,67 $\pm$ 0,006	6,70 $\pm$ 0,010	100,45
Bohnschrot	110	20	3,86 $\pm$ 0,004	3,88 $\pm$ 0,000	100,52
Maismehl	105—135	15—20	1,75 $\pm$ 0,020	1,77 $\pm$ 0,012	101,14
Weizenkleie	105—135	25—30	2,43 $\pm$ 0,002	2,42 $\pm$ 0,007	99,59
Weizenschrot	90	15—20	1,59 $\pm$ 0,003	1,58 $\pm$ 0,007	99,37
Haferschrot	90	20	1,70 $\pm$ 0,006	1,68 $\pm$ 0,003	98,82
Chinakohl	90	20	2,75 $\pm$ 0,007	2,76 $\pm$ 0,008	100,36
gedämpfte Kartoffeln	105	20	1,62 $\pm$ 0,003	1,62 $\pm$ 0,004	100,00
Stroh	120	30	0,97 $\pm$ 0,007	0,96 $\pm$ 0,005	98,97
Weißkohlblatt	90	20—25	1,61 $\pm$ 0,006	1,60 $\pm$ 0,003	99,38
Küken	130	40	9,34 $\pm$ 0,016	9,40 $\pm$ 0,026	100,64
Ratte	120	45	9,36 $\pm$ 0,029	9,39 $\pm$ 0,030	100,32
Rattenharn (Mittelwert in mg/50 ml)	25—30	15—20	10,41 $\pm$ 0,008	10,33 $\pm$ 0,029	99,23
Rattenkot	90	20—25	1,93 $\pm$ 0,011	1,89 $\pm$ 0,016	97,88
Kaninchenkot	70—80	25—30	2,31 $\pm$ 0,004	2,32 $\pm$ 0,002	100,39
Harnstoff + Glucose (Testsubstanz)			46,91 $\pm$ 0,124	46,88 $\pm$ 0,085	99,94

Harnstoff + Glucose:

Gefunden nach

KJELDAHL

Mit H_2O_2

46,39

46,68

46,85

46,76

47,18

46,83

47,20

46,94

47,17

$\approx$ 46,91 $\pm$ 0,124% N $\approx$ 46,88 $\pm$ 0,085% N

H_2O_2 -N in Prozent des Kjeldahl-N: 99,94%

In den meisten Fällen ist eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse zu verzeichnen, die Abweichungen liegen zwischen 98,9 und 100,6%.

Gesichert wurde dieses Ergebnis durch die Untersuchung einer Testsubstanz nach beiden Methoden, bei der sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung der Werte zeigte. Als Testsubstanz diente ein Gemisch von Harnstoff + Glucose:

Ein Vorteil des Arbeitens mit H_2O_2 ist, daß die Aufschlußdauer nur etwa $\frac{1}{3}$ (in vielen Fällen noch weniger) der Zeit des Kjeldahl-Aufschlusses dauert. Das wäre also ein Grund, die modifizierte Methode der einfachen Kjeldahl-Methode vorzuziehen, da die Genauigkeit beider die gleiche ist.

Es ist jedoch zu beachten, daß das Arbeiten mit H_2O_2 durch eventuelles Aufschäumen oder Spritzen nicht ungefährlich ist. Deshalb empfiehlt es sich, für Serienanalysen zunächst noch den einfachen Kjeldahl-Aufschluß ohne H_2O_2 zu benutzen.

Zusammenfassung

Es wurden vergleichende Untersuchungen über die N-Bestimmung nach KJELDAHL und DUMAS durchgeführt, um festzustellen, ob die Ursache für das Auftreten von N-Verlusten bei N-Bilanzversuchen in methodischen Schwierigkeiten liegen kann. Folgende Untersuchungsergebnisse wurden erhalten:

1. Die Unterschiede zwischen den beiden Verfahren liegen innerhalb der Schwankungen der Untersuchungen und sind nicht gerichtet.

2. Im Durchschnitt der Werte gibt das Kjeldahl-Verfahren um 1,4% höhere Werte.

3. Bei den chemisch reinen Substanzen ergibt die Kjeldahl-Methode gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten, während nach der Dumas-Methode etwas höhere Werte erhalten werden.

4. Die Abweichungen in den Ergebnissen können nicht als Ursache für die N-Verluste angesehen werden.

5. Ein abgeändertes Aufschlußverfahren mit H_2O_2 (30%ig) ergibt gute Übereinstimmung mit den nach der einfachen Kjeldahl-Methode gefundenen Werten; die Aufschlußdauer wird durchschnittlich auf $\frac{1}{3}$ verkürzt.

Literatur

- ¹ BECKER, M., u. S. HAMISCH: Arch. Tierernähr. 8, 401 (1958). — ² FOLLSTER, H.: Diss. Kiel 1956. — ³ GATTERMANN, L.: Die Praxis des organischen Chemikers, 34. Aufl., S. 45—51. — ⁴ KINZEL, H.: Diss. Kiel 1955. — ⁵ KJELDAHL, J.: diese Z. 22, 366 (1883). — ⁶ NEHRING, K.: Biochem. Z. 328, 549 (1957). — ⁷ RAUF, F. B.: Diss. Kiel 1954. — ⁸ SCHILLER, K.: Z. Tierernähr. Futtermittelkunde 1957, 191. — ⁹ SCHOEL, E.: Diss. Kiel 1955. — ¹⁰ WIESSMANN u. NEHRING: Agrikulturchemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 138 (1951).

Prof. Dr. Dr. K. NEHRING, Oskar Kellner-Institut für Tierernährung, Rostock,
Justus von Liebig-Straße

Über das Mitreißen von Verunreinigungen bei der Fällung des Tellurs mit SO_2 aus salzsauren Lösungen

Von

HELMUT BODE und ERWIN HETTWER

(Eingegangen am 14. Oktober 1959)

Die Fällung durch Reduktionsmittel ist eine der Standardmethoden zur Trennung des Tellurs von anderen Elementen, obwohl bekannt ist, daß andere Elemente, welche allein unter den Reaktionsbedingungen nicht gefällt werden, dabei mehr oder weniger weitgehend mitgerissen werden. Genannt sind: $\text{Cu}^{9,10,22,27}$, Cd^9 , $\text{Hg}^{9,22}$, Tl^9 , Sn^{13} , $\text{Pb}^{9,11}$, As^9 , $\text{Sb}^{9,27}$, $\text{Bi}^{9,10,27}$, Mo^{22} , Rh^{26f} , $\text{Pd}^{19a,26f}$, Ir^{26f} , $\text{Pt}^{22,26f,27}$. Ferner werden Se, Au und Ag unter den Bedingungen, bei denen Reduktion des Te in salzsauren Lösungen möglich ist, weitgehend oder quantitativ gefällt. Von den Elementen, die aus sauren Lösungen mit H_2S fällbar sind, sind also hier nur Ge, Os, Re und Ru nicht genannt. Die verbreitete Anwendung der Methode als Trennungsvorgang weist aber wohl darauf hin, daß die genannten Elemente, wenigstens zum Teil, nur unter üblicherweise nicht praktizierten Bedingungen mitgerissen werden. Literaturangaben hierzu sind meist wenig spezifiziert. Quantitative Angaben über das Ausmaß des Mitfallens sind nur in Einzelfällen gemacht worden. Auch findet man kaum etwas darüber, in welcher Weise sich Änderungen der Versuchsbedingungen auf die Reinheit der Tellurniederschläge auswirken.

Wir prüften deshalb unter definierten Bedingungen das Verhalten einer Reihe von Elementen bei der Fällung des Tellurs durch Reduktion. Als Reduktionsmittel wählten wir SO_2 , das ja auch in der praktischen Analyse häufig zur Tellurreduktion verwendet wird, teils für sich allein¹⁷, teils zusammen mit anderen Reduktionsmitteln^{19b}. Wie bei früheren entsprechenden Versuchen mit Selen⁵ arbeiteten wir bei Zimmertemperatur und bei $\sim 100^\circ\text{C}$ und variierten jeweils die Säurekonzentration. Die Versuche bei $\sim 100^\circ\text{C}$ wurden in verschlossenen Gefäßen, folglich unter Druck, durchgeführt, um SO_2 -Verluste durch Verflüchtigung zu vermeiden.

Durchführung der Versuche

Reagentien

1. *Tellurstammlösung*. Besonders gereinigtes TeO_2 wurde in 5 n Salzsäure gelöst.

2. *Metallsalze. Lösungen*. Kupfer: $\text{CuCl}_2 \cdot \text{aq.}$; Cadmium: CdCl_2 ; Zinn: $\text{SnCl}_4 \cdot \text{aq.}$; Antimon: Sb_2O_3 ; Wismut: BiOCl ; Molybdän: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{aq.}$; Ruthenium:

$\text{RuCl}_3 \cdot \text{aq.}$; Rhodium: $\text{RhCl}_3 \cdot \text{aq.}$; Palladium: $\text{PdCl}_2 \cdot \text{aq.}$; Osmium: OsCl_4 ; Iridium: $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot \text{aq.}$; Platin: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{aq.}$; jeweils in 5 n salzsaurer Lösung; Thallium: TlNO_3 in wäßriger Lösung.

Festsubstanzen. Quecksilber: HgCl_2 ; Blei: PbCl_2 .

3. *Salzsäure.* 6 n Salzsäure wurde durch Destillation aus handelsüblicher Salzsäure p.a. hergestellt, stärker konzentrierte Säure durch Einleiten von HCl-Gas in gereinigte 6 n Säure².

4. *Wasser.* Aus Quarzgefäßen doppelt destilliert.

A. Fällungen bei Zimmertemperatur

In 250 ml-Bechergläsern wurden 0,1, 0,5, 1, 3, 5 oder 7 n salzsaurer Lösungen hergestellt, die jeweils ~ 100 mg Te (mit der Wägebürette auf $\pm 0,05$ mg genau abgemessen) sowie 100 ± 1 mg eines anderen Elementes (bei den Pt-Metallen $20 \pm 0,2$ mg) in einem Volumen von 50 ml enthielten.

Diese Lösungen wurden mit 50 ml Salzsäure gleicher Normalität, die vorher mit SO_2 praktisch gesättigt worden war, unter Rühren in einem Guß versetzt; danach blieben sie 48 Std mit einem Uhrglas bedeckt stehen. Die Niederschläge wurden durch Porzellanfiltertiegel abgesaugt, zunächst mit 100 ml SO_2 -haltiger Salzsäure, dann mit 50 ml Salzsäure und schließlich mit 100 ml Wasser gewaschen. Die salzsaurer Waschflüssigkeiten waren von der gleichen HCl-Normalität wie die Lösung, aus welcher der Niederschlag gefällt worden war. Nach Verdrängen des Wassers mit Aceton wurden die Tiegel mit den Niederschlägen 45 min bei 105°C getrocknet.

Nach dem Wägen wurde ein mit dem Spatel aus dem Tiegel genomener, gewogener Anteil des Niederschlags analysiert. Die darin gefundene Menge an mitgerissenem Fremdelement wurde auf das Gesamtgewicht des Niederschlags umgerechnet. Diese Zahlen sind in den Tab. 1—12 zusammengestellt.

*B. Fällungen in der Siedehitze unter Druck**

Die Lösungen wurden in Druckgefäßen von etwa 100 ml Inhalt angesetzt. Ihr Volumen betrug 45 ml. Sie enthielten die unter A genannten Mengen an Te und an Fremdelement, ferner so viel Salzsäure, daß sie nach Zusatz von 5 ml einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung (0,1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{ml}$) unter Berücksichtigung der Volumenzunahme und der eingebrachten Na-Ionen 0,1, 0,5, 1, 3, 5 oder 7 n salzsauer waren.

Unmittelbar nach Zusatz der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung wurden die Gefäße druckfest verschlossen und in ein auf 60 – 70°C vorgeheiztes Wasserbad gebracht, das im Verlauf von etwa 10 min zum Sieden erhitzt und dann 2 Std im Sieden gehalten wurde. Die Druckgefäße wurden dann aus dem Wasserbad entfernt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach dem Öffnen war noch SO_2 -Geruch wahrnehmbar. Die Niederschläge wurden weiter behandelt, wie es unter A beschrieben ist.

Fällung des Tellurs aus reinen Lösungen

Wenn bei Zimmertemperatur gearbeitet wird und die Lösungen 1–5 n salzsauer sind, beginnt die Tellurfällung mit dem Zusatz der SO_2 -Lösung. Sind die Lösungen stärker oder schwächer sauer, so ist der Fällungsbeginn verzögert. 48 Std nach Fällungsbeginn ist Te aus 0,5–6 n salzsaurer Lösungen quantitativ, aus 0,1 und 7 n salzsaurer Lösungen bis auf Milligrammbruchteile, aus 8 n salzsaurer Lösung nur zu etwa 80% ausgefallen. Aus 5–7 n salzsaurer Lösungen gefälltes Te ist hellgrau, dicht, setzt sich gut ab und läßt sich unschwer filtrieren und waschen. Aus Lösungen geringerer HCl-Konzentration fallen dunkelgraue Flocken, welche sich schlechter filtrieren und waschen lassen als aus stärker sauren Lösungen gefällte Niederschläge.

* Im folgenden als Druckfällungen bezeichnet.

Bei der Druckfällung sind die Niederschläge allgemein dichter als die bei gleicher Säurekonzentration bei Zimmertemperatur erhaltenen; besonders groß ist der Unterschied, wenn die Lösungen schwächer als 4 n salzsauer sind.

Die aus 0,1, 0,5 und 1 n salzsauen Lösungen bei Zimmertemperatur oder auch in der Siedehitze gefällten Niederschläge neigen dazu, zum Teil an den Gefäßwänden zu haften.

Fällung des Tellurs bei Anwesenheit anderer Elemente

Kupfer

Die Abscheidung von Te aus kupferhaltigen Lösungen war bei Zimmertemperatur 48 Std nach dem SO_2 -Zusatz in keinem Fall vollständig. Die über den Niederschlägen stehenden Lösungen waren bei den Versuchen mit 0,5–7 n Salzsäure blank. In den zunächst klaren Filtraten trat jedoch bald Nachfällung ein. Bei dem Versuch mit 0,1 n Salzsäure hatte sich die Lösung selbst nach 3 Tagen noch nicht völlig geklärt. Das liegt zum Teil an der durch Anwesenheit von Cu offensichtlich verursachten Fällungsverzögerung, zum Teil auch daran, daß die Niederschläge hier feinteiliger ausfallen als sonst. Diese Feinteiligkeit macht sich in einer Verringerung der Filtrationsgeschwindigkeit und auch darin bemerkbar, daß in einigen Versuchen, trotz offenkundig unvollständiger Fällung des Tellurs das Gewicht der Niederschläge größer ist als die Summe aus eingesetztem Te und dem im Niederschlag enthaltenen Cu. Feinteilige Tellurniederschläge neigen dazu, beim Trocknen an der Luft infolge teilweiser Oxydation an Gewicht zuzunehmen^{18a}.

Bei den Druckfällungen setzten sich die Niederschläge gut ab. Nachfallen wurde hier nur bei 0,1 und 7 n salzsauen Lösungen beobachtet. Die Niederschläge waren auch hier feinteiliger und schlechter filtrierbar als unter sonst gleichen Bedingungen bei Abwesenheit von Kupfer.

Tabelle 1. Mitfallen von Kupfer bei der Fällung von Tellur mit SO_2

Angewandt: 101–102 mg Te^{IV} , 100 mg Cu^{II} .

A Fällung bei Zimmertemperatur, B Druckfällung

n HCl	Abweichung des Niederschlags- gewichtes von der angewandten Tellurmenge in Milligramm		Milligramm Kupfer im Niederschlag	
	A	B	A	B
0,1	+26,0	–27,0	22,4	10,3
0,5	+ 9,2	+ 0,5	3,9	0,19
1	+ 7,7	– 0,1	3,4	0,098
3	– 4,0	+ 0,3	0,061	0,068
5	– 8,7	+ 0,4	0,044	0,041
7	± 0,0	– 2,4	0,061	0,008

Die Milligrammengen Cu enthaltenden Niederschläge waren dunkler gefärbt als solche, die aus kupferfreien Lösungen gleicher Acidität gefällt waren.

Das in den Niederschlägen enthaltene Cu wurde entweder elektrolytisch nach Oxydation des Tellurs zu Te^{VI} oder photometrisch als Cu-Diäthylthiocarbamidat nach Extraktion mit CCl_4 bei $p_{\text{H}} \sim 11$ bestimmt⁴.

Die Literaturangaben über das Mitfallen von Cu sind widersprechend. Einmal soll es „entweder gar nicht oder nur in ganz verschwindender Menge mitgerissen“ werden²², andererseits aber in störendem^{10,27}, ja sogar bemerkenswertem Umfang⁹ in den Tellurniederschlag gehen. Dieser Widerspruch löst sich, wenn man berücksichtigt, daß KÜHNEL HAGEN²² aus 2–2,4 n salzsauren Lösungen fällt, während sich die Angaben der anderen Autoren wohl auf schwächer saure Lösungen beziehen, wenn auch zum Teil ihren Mitteilungen nichts über den Säuregrad zu entnehmen ist.

Die Fällung bei Zimmertemperatur ist zur Abtrennung des Tellurs von Cu nicht geeignet. Die Fällungen sind unvollständig und/oder durch Cu verunreinigt. Mit der Druckfällung lassen sich dagegen, wenn in 3–5 n salzsauren Lösungen gearbeitet wird, Trennungen erzielen, die üblichen analytischen Anforderungen gerecht werden.

Cadmium

Bei der Fällung von Te aus cadmiumhaltigen Lösungen beobachtet man keine Besonderheiten.

Das in den Niederschlägen enthaltene Cd wurde mit Dithizon^{21c} bestimmt.

Es wurden 100–102 mg Te und 100 mg Cd eingesetzt. Die Niederschläge enthielten ausnahmslos weniger als 15 μg Cd.

Die Fällung mit SO_2 gestattet im Gegensatz zu früheren Angaben⁹ eine vollständige Trennung Te–Cd.

Quecksilber

Auf Zusatz von SO_2 zu quecksilberhaltigen Tellurlösungen entstehen in 0,1 und 0,5 n salzsauren Lösungen bei Zimmertemperatur zunächst hellgelbe, in 1 n salzsauren Lösungen bräunlichgelbe Trübungen, die sich innerhalb weniger Stunden als feinflockige Niederschläge absetzen. Aus den überstehenden Lösungen fällt später Te aus. Aus 3–7 n salzsauren Lösungen fallen sofort dunkle Niederschläge.

Bei den Druckfällungen sind die Erscheinungen ähnlich. Man erhält aus 3–7 n salzsauren Lösungen homogen erscheinende dunkle Niederschläge, während die aus 0,1–1 n salzsauren Lösungen gefällten Niederschläge aus zwei übereinander geschichteten Substanzen bestehen, von denen die untere gelb ist, während die obere die Farbe gefällten Tellurs zeigt.

Im Falle größerer Übergewichte wurde das in den Niederschlägen enthaltene Hg aus der natronalkalisch gemachten Lösung der Niederschläge mit H_2O_2 gefällt und als Hg gewogen²⁰. In den Filtraten dieser Fällungen bestimmte man nach Ansäuern mit HNO_3 den Cl-Gehalt als AgCl. Kleine Hg-Gehalte wurden mit Dithizon^{21a} bestimmt.

Nach BRAUNER u. KUZMA⁹ wird Hg vom Te „in größerer oder geringerer Menge mitgefällt“. KÜHNEL HAGEN²² gibt an, daß Te neben Pt, Au,

Se und Mo auch Hg mitreißt. TRICHÉ u. CROS²⁸ finden, daß das Mitfallen des Hg bei der Reduktion von Te^{IV} mit SO_2 oder unterphosphoriger Säure in salzsauren Lösungen nicht quantitativ ist. Sie teilen ihre Versuchsbedingungen nur summarisch mit, doch ist anzunehmen, daß sie in 2–3 n Salzsäure gearbeitet haben, da sie sich in ihren Versuchen an KÜHNEL HAGEN anschließen. Über den erhaltenen Niederschlag geben sie nur an, daß er neben Te eine definierte Verbindung enthält, die nicht Kalomel ist. Bei der reduktiven Fällung des Te in Abwesenheit von Salzsäure erhielten sie HgTe .

Tabelle 2. Mitfallen von Quecksilber bei der Fällung von Tellur mit SO_2 Angewandt: 101–102 mg Te^{IV} , 89,4 mg Hg^{II}

A Fällung bei Zimmertemperatur, B Druckfällung

n HCl	Abweichung des Nieder- schlagsgewichtes von der eingesetzten Tellurmenge in Milligramm		Im Niederschlag enthalten				Atomverhältnis Hg:Cl im Niederschlag	
			mg Hg		mg Cl			
	A	B	A	B	A	B	A	B
0,1	+101,7	+102,1	89,4	89,4	10,8	11,2	3:2,05	3:2,13
0,5	+100,4	+101,0	89,2	89,4	10,1	10,5	3:1,93	3:1,99
1	+100,4	+100,8	88,9	88,7	10,5	10,3	3:2,01	3:1,97
3	+ 54,1	+ 14,5	48,3	13,0	5,8	1,6	3:2,04	3:2,09
5	+ 0,2	+ 0,3	3,7	1,5				
7	— 0,9	+ 0,4	0,85	2,4				

Um die Zusammensetzung der erwähnten gelben Verbindung zu ermitteln, waren die zunächst erhaltenen Niederschläge nicht geeignet, da sie überschüssiges Te enthielten. Deshalb wurden Versuche mit höherem Hg-Zusatz in 0,5 n salzsauren Lösungen bei Zimmertemperatur durchgeführt. Das Atomverhältnis $\text{Te}:\text{Hg}$ in diesen Lösungen betrug 1:2, 1:3, 1:4, 1:6, 1:8. Die in allen Fällen rein gelben Niederschläge wurden nach 24 Std abfiltriert. Die Filtrate enthielten noch bis zu $\frac{1}{3}$ des eingesetzten Tellurs sowie beträchtliche Mengen an Hg. Die Analyse der bei 105°C getrockneten Niederschläge zeigte, daß die Summe von Hg, Te und Cl die Einwaage ergibt und daß das Atomverhältnis $\text{Hg}:\text{Te}:\text{Cl} = 3:2:2$ ist⁸. Danach kommt der gelben Verbindung die Formel $2 \text{HgTe} \cdot \text{HgCl}_2$ zu. Sie entspricht also dem farblosen $2 \text{HgSe} \cdot \text{HgCl}_2$, das beim Zugeben von SO_2 zu schwach salzsauren Lösungen erhalten wird, die Se^{IV} und Hg^{II} enthalten^{5,8}.

Unseres Wissens ist die Verbindung $2 \text{HgTe} \cdot \text{HgCl}_2$ in der Literatur bislang nicht beschrieben worden.

Während in schwach salzsauren Lösungen Hg quantitativ von Te mitgerissen wird, nimmt der mitgefällte Anteil mit zunehmender Säurekonzentration ab. Eine scharfe Trennung dieser Elemente ist aber so nicht möglich.

Thallium

Bei der Fällung von Te aus thalliumhaltigen Lösungen beobachtet man keine Besonderheiten.

Das in den Niederschlägen enthaltene Tl wurde mit Dithizon^{21e} bestimmt.

Sofern Volumen, Säure- und Thalliumgehalt so bemessen waren, daß kein TlCl ausfiel, lagen die von etwa 100 mg Te mitgerissenen Thalliummengen bei etwa 10 µg. War hingegen TlCl gefallen, so war es nicht immer möglich, das gefällte Te durch Waschen davon zu befreien, selbst dann nicht, wenn über die üblicherweise verwendete Menge an Waschflüssigkeit hinaus noch mit 400 ml heißem Wasser gewaschen wurde.

Unter entsprechend gewählten Bedingungen ist das Verfahren zur Trennung Te—Tl durchaus geeignet.

Zinn

Nach KÜHNEL HAGEN²² erhält man bei Anwesenheit von Sn besonders feinteilige Fällungen. Wir fanden, daß dieser Effekt nicht so stark ist, daß er stören würde.

Das in den Niederschlägen enthaltene Sn wurde durch Extraktion mit Kupferron und CHCl_3 ¹⁵ von Te getrennt und mit Dithiol bestimmt²⁴.

Tabelle 3. Mitfallen von Zinn bei der Fällung von Tellur mit SO_2

Angewandt: 101—102 mg Te^{IV} , 100 mg Sn^{IV}

A Fällung bei Zimmertemperatur, B Druckfällung

n HCl	Abweichung des Niederschlags- gewichtes von der eingesetzten Tellurmenge in Milligramm		Milligramm Zinn im Niederschlag	
	A	B	A	B
0,1	+14,0	—*	4,28	—*
0,5	+ 1,6	+2,6	1,28	1,38
1	+ 1,8	±0,0	0,94	0,028
3	+ 2,6	±0,0	0,94	0,020
5	± 0,0	—0,1	0,012	0,010
7	+ 0,1	+0,2	0,010	0,008

* Sn^{IV} in merklichem Umfang hydrolysiert, Niederschlag nicht untersucht.

Es wurde geprüft, ob die mitgerissenen Zinnmengen bei niedrigen Säurenormalitäten geringer sind, wenn bei den Fällungen Oxalsäure zugegen ist. Versuche, die mit den in Tab. 3 angegebenen Mengen an Te und Sn unter Zusatz von 1 g Oxalsäure, im übrigen unter Standardbedingungen durchgeführt wurden, zeigten aber, daß dieser Oxalsäurezusatz ohne merklichen Einfluß auf die Menge des von Te mitgerissenen Sn ist. Anwesenheit von Oxalsäure verzögert die Fällung von Te aus schwächer sauren Lösungen. So waren aus 0,1 n salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur 48 Std nach dem SO_2 -Zusatz erst etwa 95% des eingesetzten Tellurs ausgefallen.

Um Te durch Fällung mit SO_2 von Sn zu trennen, wird man in etwa 5 n salzsaurer Lösung, zweckmäßig in der Siedehitze arbeiten.

Blei

Fällt man Te aus bleihaltigen Lösungen, so ist mit Verunreinigung durch PbCl_2 und PbSO_4 zu rechnen, wegen der geringen Löslichkeit dieser Verbindungen.

Den zu fällenden Lösungen wurde festes PbCl_2 zugesetzt, das durch Erwärmen in Lösung gebracht wurde. Nach Abkühlen der Lösungen auf Zimmertemperatur wurde in üblicher Weise gefällt, ohne Rücksicht darauf, daß sich in einigen Fällen wieder PbCl_2 abgeschieden hatte. Bei den Fällungen wurden keine Besonderheiten beobachtet, außer daß die aus 0,1 n salzsauren Lösungen gefällten Niederschläge neben Te noch eine farblose Substanz enthielten.

Das in den aus 0,1 n salzsauren Lösungen gefällten Niederschlägen enthaltene Pb wurde als Chromat, das darin enthaltene Sulfat mit BaCl_2 bestimmt. Zur Pb-Bestimmung in den übrigen Niederschlägen wurde Dithizon verwendet^{21d}.

Tabelle 4. *Mitfallen von Blei bei der Fällung von Tellur mit SO_2* Angewandt: 101–102 mg Te^{IV} , 100 mg Pb^{II}

A Fällung bei Zimmertemperatur, B Druckfällung

n HCl	Abweichung des Niederschlagsgewichtes von der eingesetzten Tellurmenge in Milligramm				Im Niederschlag enthalten			
					Milligramm Blei		Milligramm PbSO_4	
	AI	AII	BI	BII	AII	BII	AII	BII
0,1	+98,1	+95,3	+115,4	+112,4			94,5	109,0
0,5	+ 3,7*	— 0,1	+ 24,0*	+ 5,3	0,113	3,2		
1	+ 2,8*	— 0,4	+ 15,2*	— 0,1	0,145	0,157		
3	+ 0,5	— 0,1	+ 9,2*	— 0,1	0,141	0,101		
5	± 0,0	— 0,6	— 0,1	— 0,6	0,121	0,105		
7	— 1,2	— 1,2	+ 0,7	— 0,3	0,125	0,058		

AI, BI: In üblicher Weise gewaschen (siehe S. 286 „Versuchsdurchführung“) AII, BII: Zusätzlich mit 200 ml Wasser von $\sim 90^\circ\text{C}$ gewaschen; * Die eingesetzte PbCl_2 -Menge war hier größer als die aus den Löslichkeiten von PbCl_2 ¹⁴ in 100 ml (A) bzw. 50 ml (B) Salzsäure entsprechender Normalität für Zimmertemperatur errechneten Mengen.

Die Versuche bestätigen die Angabe¹¹, daß einmalige Fällung des Tellurs zur Trennung von Pb nicht ausreicht, daß aber durch Umfällen richtige Werte erhalten werden. Es ist zweckmäßig, die Salzsäurekonzentration so hoch zu wählen, wie es im Interesse der Vollständigkeit der Tellurfällung irgend möglich ist. Die Löslichkeiten von PbCl_2 und PbSO_4 sind dann beträchtlich größer als bei niedrigeren Säurekonzentrationen.

Antimon

Um Hydrolyse von Sb zu vermeiden, setzten wir den zu fällenden Lösungen jeweils 1 g Weinsäure zu. Weinsäurezusatz bei der reduktiven Fällung von Te in Gegenwart von Sb ist üblich^{18b}.

Dem äußeren Ansehen nach verläuft die Fällung von Te mit SO_2 bei Anwesenheit von Sb und Weinsäure im wesentlichen wie in reinen

Tellurlösungen. Fällungen aus 0,1 n salzsauen Lösungen waren allerdings nach 48 Std noch nicht quantitativ. Fällungsverzögerung war auch beim Arbeiten mit oxalsäurehaltigen Lösungen (siehe Sn) beobachtet worden.

Das in den Niederschlägen enthaltene Sb wurde durch Extraktion mit Kupferron und CHCl_3 vom Te getrennt¹⁵ und als Jodoantimonatkomplex bestimmt^{26a}.

Tabelle 5. Mitfallen von Antimon bei der Fällung von Tellur mit SO_2

Angewandt: 101–102 mg Te^{IV} , 100 mg Sb^{III}

A Fällung bei Zimmertemperatur, B Druckfällung

n HCl	Abweichung des Niederschlags- gewichtes von der eingesetzten Tellurmenge in Milligramm		Milligramm Antimon im Niederschlag	
	A	B	A	B
0,1	+1,8	–3,8	1,64	0,053
0,5	+3,4	$\pm 0,0$	1,52	0,026
1	+3,0	–0,1	1,04	0,008
3	+1,1	+0,3	0,35	0,017
5	$\pm 0,0$	–0,3	0,007	0,003
7	+0,2	–0,1	0,008	0,002

Trotz Weinsäurezusatz werden bei Zimmertemperatur aus schwach sauren Lösungen merkliche Mengen an Sb vom Te mitgerissen. Die Dinge liegen hier ähnlich, wie bei der Fällung von Sn aus oxalsäurehaltigen Lösungen.

Mitfallen von Sb, das nach Literaturangaben erfolgen soll^{9,27}, kann vermieden werden, wenn in ausreichend stark saurer Lösung gearbeitet wird.

Wismut

Bei der Fällung in Anwesenheit von Bi zeigen sich keine Abweichungen vom Verhalten des Tellurs in reinen Lösungen, außer daß aus 0,1 n salzsauen Lösungen BiOCl mit ausfällt.

Tabelle 6. Mitfallen von Wismut bei der Fällung von Tellur mit SO_2

Angewandt: 101–102 mg Te^{IV} , 100 mg Bi^{III}

A Fällung bei Zimmertemperatur, B Druckfällung

n HCl	Abweichung des Niederschlags- gewichtes von der eingesetzten Tellurmenge in Milligramm		Im Niederschlag enthalten			
			Milligramm Bi		Milligramm BiOCl	
	A	B	A	B	A	B
0,1	+67,7	+114,2	53,2	91,1	66,4	113,5
0,5	– 0,2	+ 0,6	0,019	0,029		
1	$\pm 0,0$	+ 0,4	0,024	0,020		
3	+ 0,4	$\pm 0,0$	0,032	0,016		
5	– 0,2	+ 0,2	0,024	0,026		
7	– 0,2	+ 0,4	0,006	0,020		

Bei den aus 0,1 n salzsauen Lösungen gefällten Niederschlägen wurde Wismut als BiOCl bestimmt, nachdem zuvor das Te durch Fällung mit SO_2 aus 7 n salzsaurer Lösung (siehe Tab. 6) abgetrennt worden war. In den übrigen Niederschlägen wurde Bi nach Extraktion mit Kupferron und CHCl_3 mit Dithizon bestimmt^{21b}.

Das in der Literatur erwähnte Mitreißen von Bi^{9,10,29} durch Te wird nur beobachtet, wenn die Salzsäurekonzentration gering ist. Natürlich muß auch mit genügend stark saurer Waschflüssigkeit gewaschen werden, damit nachträgliches Ausfallen von BiOCl im Niederschlag vermieden wird¹¹.

Molybdän

Bei Anwesenheit von Mo verläuft die Fällung von Te dem Augenschein nach wie in reinen Tellurlösungen, sofern es nicht in schwach sauren Lösungen zum Ausfallen von Molybdänsäure kommt (siehe auch²²), doch sind die Fällungen zum Teil nach 48 Std noch nicht quantitativ (siehe Tab. 7). Die mit 0,1—1 n salzsauren Lösungen durchgeführten Versuche wurden wegen des hohen Mo-Gehaltes der Niederschläge unter Zusatz von je 1 g Weinsäure wiederholt.

Mo wurde in den Niederschlägen mit SnCl₂ und KSCN bestimmt^{26 b}. Besondere Versuche hatten gezeigt, daß bekannte Molybdänmengen neben je etwa 100 mg Te innerhalb der Fehlerbreite des Verfahrens wiedergefunden wurden, wenn das ausgefallene Te nach der Extraktion durch Filtration des Äthers abgetrennt wurde.

Tabelle 7. Mitfallen von Molybdän bei der Fällung von Tellur mit SO₂

Angewandt: 101—102 mg Te^{IV}, 100 mg Mo^{VI}

A Fällung bei Zimmertemperatur, B Druckfällung

	n HCl	Abweichung des Niederschlags- gewichtes von der eingesetzten Tellurmenge in Milligramm		Milligramm Molybdän im Niederschlag	
		A	B	A	B
ohne Weinsäurezusatz	0,1	+ 4,7	—*	3,3	—*
mit 1 g Weinsäure	0,1	—45,5	—7,0	0,080	0,061
ohne Weinsäurezusatz	0,5	+ 3,3	—0,8	1,8	11,0
mit 1 g Weinsäure	0,5	—13,0	—0,3	0,074	0,064
ohne Weinsäurezusatz	1	+ 2,2	+7,6	1,2	3,8
mit 1 g Weinsäure	1	+ 0,7	+0,2	0,044	0,021
ohne Weinsäurezusatz	3	+ 0,3	—0,4	0,019	0,027
ohne Weinsäurezusatz	5	+ 0,2	—0,4	0,009	0,026
ohne Weinsäurezusatz	7	— 24,1	—0,7	0,004	0,004

* Molybdänsäure in merklichem Umfang ausgefallen, Niederschlag nicht untersucht.

Fällungen, die in wenigstens 3 n salzsauren Lösungen durchgeführt werden, geben Niederschläge, die von nennenswerten Mo-Mengen frei sind. Bei Zusatz von Weinsäure wird auch aus schwächer sauren Lösungen kaum Mo mitgerissen, doch ist die Te-Abscheidung dann stark verzögert (siehe auch Sn und Sb).

Ruthenium

Der äußere Ablauf der Fällung wurde durch Ru^{III} kaum beeinflusst. Die Filtrate waren unterschiedlich gefärbt. Sofern die Niederschläge Ru in Milligrammengen enthielten, waren sie dunkler als gewöhnlich. Anteile der aus 0,1 und 0,5 n salzsauren Lösungen gefällten Niederschläge

schieden sich an den Gefäßwandungen als dünne Schichten ab. Die mechanische Entfernung des aus 0,5 n salzsaurer Lösung erhaltenen Spiegels gelang einigermaßen vollständig, während der aus 0,1 n salzsaurer Lösung abgeschiedene, etwas kräftigere Spiegel in Königswasser gelöst werden mußte. Er wurde gesondert analysiert.

Das in den Niederschlägen enthaltene Ru wurde als RuO_4 abdestilliert ^{26h} und anschließend mit p-Nitrosodimethylanilin¹² bestimmt. Die Lösung des Spiegels und die Filtrate wurden zur Trockne gebracht, mit Schwefelsäure abgeraucht und wie oben weiter verarbeitet.

Tabelle 8. *Mitfallen von Ruthenium bei der Fällung von Tellur mit SO_2*

Angewandt: 101—102 mg Te^{IV} , 20 mg Ru^{III}

A Fällung bei Zimmertemperatur, B Druckfällung

n HCl	Abweichung des Niederschlags- gewichtes von der eingesetzten Tellurmenge in Milligramm		Milligramm Ruthenium im Niederschlag	
	A	B	A	B
0,1	$\pm 0,0$	+ 9,5	0,041	9,6*
0,5	+ 0,3	+ 15,4	0,039	14,7
1	+ 1,2	+ 19,1	0,030	15,0
3	+ 4,1	+ 4,9	2,2	2,2
5	+ 0,6	+ 5,4	0,041	2,6
7	+ 0,2	+ 17,3	0,036	12,6

* Außerdem im Spiegel 3,8 mg Ru.

Bei richtig gewählter Salzsäurenormalität und hoher SO_2 -Konzentration ist das Verfahren zur Abtrennung des Tellurs von Ru geeignet.

Rhodium

Bei Anwesenheit von Rh setzt die Fällung in gleicher Weise ein wie in reinen Tellurlösungen. Niederschläge, die mehrere Milligramme Rh enthalten, sind dunkler als reines Te. Sie lassen sich schlecht filtrieren und

Tabelle 9. *Mitfallen von Rhodium bei der Fällung von Tellur mit SO_2*

Angewandt: 101—102 mg Te^{IV} , 20 mg Rh^{III}

A Fällung bei Zimmertemperatur, B Druckfällung

n HCl	Abweichung des Niederschlags- gewichtes von der eingesetzten Tellurmenge in Milligramm		Milligramm Rhodium im Niederschlag		Milligramm Rhodium im Filtrat
	A	B	A	B	
0,1	— 2,6	— 1,3*	0,33	15,0*	0,075
0,5	+ 0,9	+ 26,2	1,2		0,083
1	+ 6,5	+ 25,3**	2,0		0,106
3	+ 9,1	+ 11,0	1,6	8,2	11,6
5	+ 7,2	+ 11,0	1,5	7,8	12,0
7	+ 10,2	+ 25,7	3,8		0,100

* Der Spiegel enthält außerdem 21,7 mg Te und 4,9 mg Rh; ** Im Niederschlag 3,6 mg Cl.

auswaschen, da die Flüssigkeit langsam durchtritt. Die Filtrate sind je nach HCl- und SO_2 -Konzentration unterschiedlich gefärbt. Anteile der aus 0,1, 0,5, 1 und 7 n salzsauren Lösungen gefällten Niederschläge hafteten an den Gefäßwandungen. Bis auf den bei der Druckfällung in 0,1 n salzsaurer Lösung gebildeten Spiegel, der mit Königswasser gelöst werden mußte, ließen sich diese Niederschläge mit dem Gummiwischer leicht ablösen.

Zur Rh-Bestimmung in den Niederschlägen, den Filtraten und im Spiegel wurde Natriumhypochlorit verwendet¹.

Das Verfahren ist zur Trennung Te—Rh nicht geeignet. Vielleicht lassen sich Bedingungen finden, unter denen Rh vom reduktiv gefällten Te quantitativ mitgerissen wird (siehe auch ^{26f}).

Palladium

Während 0,1 n salzsaure Lösungen, die Te und Pd enthalten, beim Zusatz von SO_2 zunächst eine citronengelbe Färbung annehmen, um dann dunkler zu werden, bis ein schwarzer Niederschlag fällt, beobachtet man in stärker salzsauren Lösungen nichts, was vom Verhalten reiner Tellurlösungen abweicht. Bei der Druckfällung aus 0,1 n salzsaurer Lösung hatte sich ein fest an den Gefäßwandungen haftender starker Spiegel gebildet.

Die eingedampften Filtrate wurden qualitativ mit p-Nitrosodimethylanilin auf Pd geprüft^{26e}.

Es wurden 101—102 mg Te^{IV} und 20 mg Pd^{II} angewandt. Durchweg war das Gewicht der Niederschläge um 20—21 mg höher als das des eingesetzten Tellurs. Nur die aus 3, 5 und 7 n salzsauren Lösungen bei Zimmertemperatur gefällten Niederschläge hatten ein höheres Übergewicht, etwa 23 mg; sie enthielten Cl. Pd war in allen Fällen im analytischen Sinn quantitativ vom Te mitgerissen worden. In keinem Filtrat konnte bei einer unteren Nachweisgrenze von etwa 5 μg Pd nachgewiesen werden (siehe auch ^{26d}).

Osmium

Bei der Fällung von Te mit SO_2 in Gegenwart von Os zeigten sich keine Besonderheiten, außer daß sich bei der Druckfällung aus 0,1 n salzsaurer Lösung ein dunkler Spiegel an den Gefäßwandungen abschied. Alle Filtrate waren citronengelb gefärbt, die Farbintensität nahm mit der HCl-Konzentration ab.

Das in den Niederschlägen enthaltene Os wurde als OsO_4 abdestilliert und mit SnCl_2 und Thioharnstoff bestimmt^{26c}.

Einmalige Fällung genügt nicht zur Abtrennung des Tellurs vom Os; möglicherweise kann durch wiederholtes Umfällen bei hoher SO_2 -Konzentration eine ausreichend scharfe Trennung erzielt werden.

Iridium

Setzt man Lösungen, die Ir und Te enthalten, SO_2 -Lösung zu, so ändert sich ihre Färbung von Weinrot nach Gelb. In 3–5 n salzsauren Lösungen beginnt rasch ein dunkler Niederschlag zu fallen, während in

Tabelle 10. *Mitfallen von Osmium bei der Fällung von Tellur mit SO_2* Angewandt: 101–102 mg Te^{IV} , 20 mg Os^{IV}

A Fällung bei Zimmertemperatur, B Druckfällung

n HCl	Abweichung des Niederschlags- gewichtes von der eingesetzten Tellurmenge in Milligramm		Milligramm Osmium im Niederschlag	
	A	B	A	B
0,1	+1,3	+3,4	0,39	2,2
0,5	+0,1	+7,7	0,18	6,3
1	+1,8	+6,2	0,41	4,4
3	+1,4	+2,6	0,79	1,6
5	+0,5	+0,6	0,33	0,57
7	–3,7	–1,0	0,04	0,32

den übrigen Lösungen der Fällungsbeginn etwas verzögert ist. Der Niederschlag von der Druckfällung aus 0,1 n salzsaure Lösung war dunkel und hatte sich zum Teil als lose haftender Spiegel an den Gefäßwänden abgesetzt. Die übrigen Niederschläge wiesen keine Besonderheiten auf.

Zur Ir-Bestimmung wurde dieses in Anlehnung an NEEB²³, der Tetraphenylphosphoniumbromid verwendet, als Tetraphenylarsoniumhexachloroiridat(IV) aus 0,1 n salzsaure Lösung mit CHCl_3 extrahiert und der Extrakt photometriert. Erst bei größerem Salzsäuregehalt würde Te, dessen Chlorosäure eine entsprechende Verbindung bildet, stören³.

Tabelle 11. *Mitfallen von Iridium bei der Fällung von Tellur mit SO_2* Angewandt: 101–102 mg Te^{IV} , 20 mg Ir^{IV}

A Fällung bei Zimmertemperatur, B Druckfällung

n HCl	Abweichung des Niederschlags- gewichtes von der eingesetzten Tellurmenge in Milligramm		Milligramm Iridium im Niederschlag	
	A	B	A	B
0,1	+1,1	+13,1	0,26	12,1
0,5	+3,6	+ 3,3	2,3	2,1
1	+3,7	+ 5,9	2,5	4,3
3	+4,0	+ 4,1	2,4	3,2
5	+1,9	+ 2,8	0,53	2,3
7	+1,4	+ 4,6	0,47	5,5

Die mitgerissenen Mengen an Ir sind unter allen Bedingungen merklich. Vielleicht kann durch mehrfaches Umfällen eine genügend scharfe Trennung erzielt werden (siehe auch ^{26f}).

Platin

In Lösungen, die Pt und Te enthalten, setzt die Fällung mit etwa gleicher Geschwindigkeit ein wie in reinen Lösungen. Die Niederschläge sind jedoch feinteilig und lassen sich schlecht filtrieren und waschen. Sie sind durchweg dunkler als Niederschläge von reinem Te. Bei der Druckfällung aus 0,1 n salzsaurer Lösung hatte sich ein lose haftender dunkler Spiegel abgesetzt.

Das in den Filtraten enthaltene Pt wurde nach mehrfachem Abrauchen des Eindampfrückstandes mit Königswasser mit p-Nitrosodimethylanilin bestimmt ^{26g}.

Tabelle 12. Mitfallen von Platin bei der Fällung von Tellur mit SO_2

Angewandt: 101–102 mg TeIV , 20 mg PtIV

A Fällung bei Zimmertemperatur, B Druckfällung

n HCl	Abweichung des Niederschlags- gewichtes von der eingesetzten Tellurmenge in Milligramm		Milligramm Platin im Niederschlag *	
	A	B	A	B
0,1	+12,4	+28,7	13,2	>19,99
0,5	+14,9	+20,2	14,3	>19,99
1	+23,9	+20,6	19,16	>19,99
3	+26,2	+22,2	19,39	>19,99
5	+27,6	+22,9	>19,99	>19,99
7	+24,5	+23,0	>19,99	>19,99

* Differenzwerte. Die in den Filtraten gefundenen Pt-Mengen wurden von den je Versuch eingesetzten 20 mg Pt abgezogen. Bei einer Nachweisgrenze von 0,01 mg Pt bedeutet >19,99 mg, daß hier im Filtrat kein Pt nachgewiesen wurde.

Das Niederschlagsgewicht ist durchweg größer als die Summe der Gewichte von eingesetztem Te und im Niederschlag gefundenem Pt. Einige Niederschläge sind chloridhaltig, doch erklären die gefundenen Chloridmengen das Übergewicht nicht ganz.

Die Angabe, daß Pt aus 2–3 n salzsaurer Lösungen vollständig mitgerissen wird ²², wurde bestätigt. Zur quantitativen Mitfällung können die Versuchsbedingungen in weiten Grenzen variiert werden. Hohe SO_2 -Konzentration bewirkt, daß nur ein Teil des Platins mitgefällt wird.

Diskussion der Ergebnisse

Da die aus reinen Lösungen gefällten Tellurniederschläge weder besonders feinteilig noch, nach dem Absaugen, voluminös sind, werden sowohl die durch Adsorption als auch die durch nicht fortgewaschene Reste der Fällungsflüssigkeit bedingten Verunreinigungen geringfügig sein. Man wird deshalb bei den meisten der hier untersuchten Elemente als Ursache des Mitfallens die Bildung schwerlöslicher Verbindungen ansehen müssen, sei es, daß diese auch bei Abwesenheit von Te entstehen, sei es, daß unter dem Einfluß des Reduktionsmittels Verbindungen zwischen diesem Element und Te gebildet werden.

Zur Bildung schwerlöslicher Substanzen unter den in unseren Versuchen angewandten Bedingungen kommt es stets, wenn die Lösung Ag, Au oder Se enthält, unter Umständen bei Tl, Sn, Pb, Sb, Bi und Mo. Die durch die Elemente der letzten Gruppe bedingten Störungen kann man vermeiden, wenn bei hoher Säurekonzentration und in ausreichender Verdünnung gearbeitet wird.

Chemische Reaktionen zwischen dem mitgerissenen Element und Te sind beim Hg, Cu und den Platinmetallen als Ursache für das unter bestimmten Bedingungen recht weitgehende Mitfallen anzunehmen. Es ist wahrscheinlich, daß in allen diesen Fällen Verbindungen gebildet werden, in denen Te zweiwertig negativ vorliegt. Beim Hg, wo die Bildung eines Chlorotellurids $2 \text{ HgTe} \cdot \text{HgCl}_2$ gesichert ist, liegen die Verhältnisse klar. Vieles spricht dafür, daß in schwach salzsauren kupferhaltigen Lösungen in gewissem Umfang Cu_2Te gebildet wird, wie ja unter ähnlichen Bedingungen die analoge Verbindung Cu_2Se entsteht^{7,16}. Bei den Platinmetallen läßt sich bislang nichts Sicheres darüber aussagen, welche Verbindung jeweils gebildet wird. Man findet aber in ihrem Verhalten gewisse Regelmäßigkeiten. So nehmen sowohl in der Gruppe der leichten als auch in der der schweren Platinmetalle die mit dem Te gefällten Mengen mit der Ordnungszahl zu. Weiter wird von den Elementen einer Dyade jeweils das mit der niedrigeren Ordnungszahl in stärkerem Ausmaß mitgerissen, wobei im übrigen Verhalten weitgehende Ähnlichkeit besteht. Alles dies entspricht qualitativ den bei der Se-Fällung⁵ gemachten Beobachtungen, nur daß die Tendenz zum Mitreißen von Pt-Metallen beim Te stärker ausgeprägt ist. Außer beim Pd, das stets quantitativ niedergeschlagen wurde, waren bei allen Pt-Metallen die Niederschläge der Druckfällungen stärker verunreinigt als die bei Zimmertemperatur gefällten. Ein krasses Beispiel dafür bietet das Rh. Hier enthält der aus 0,1 n salzsaurer Lösung gefällte Niederschlag, wenn bei Zimmertemperatur gearbeitet wird, $\sim 1,6\%$, bei der Druckfällung hingegen $\sim 99,6\%$ des eingesetzten Rh. Bei den Unedelmetallen wird durchweg das Umgekehrte beobachtet. Ursache dieses abweichenden Verhaltens ist wohl die starke Komplexbildungstendenz der Pt-Metalle. Die Fällungen bei Zimmertemperatur sind bei hohen, die Druckfällungen bei viel geringeren SO_2 -Konzentrationen durchgeführt worden. Man wird deshalb in den Versuchen bei Zimmertemperatur mit weitgehender Bildung von Sulfitokomplexen und damit einer gewissen Maskierung der Pt-Metalle zu rechnen haben, während bei den Druckfällungen derartige Komplexe nur in geringerem Umfang gebildet werden dürften. Daß die Pt-Metalle, wenigstens zum Teil, je nach HCl- und SO_2 -Konzentration der Lösung verschiedene Ionen bilden, geht z.B. aus der beim Ru und Rh recht unterschiedlichen Färbung der Filtrate hervor.

Das Gewicht der Niederschläge ist nicht selten größer als die Summe der Gewichte von eingesetztem Te und der in dem Niederschlag gefundenen metallischen Verunreinigung; das gilt für Versuche mit Unedel- und mit Pt-Metallen. Teilweise läßt sich in diesen Niederschlägen Cl nachweisen; ob, wie beim Hg, auch sonst eine Bildung von Chlorotelluriden anzunehmen ist, bleibe dahingestellt. Der Cl-Gehalt dieser Niederschläge ist nicht immer groß genug, um den Überwert ganz zu erklären. Diese Überwerte sind bei besonders feinteiligen Niederschlägen groß, z. B. dann, wenn in schwach sauren Lösungen bei Zimmertemperatur oder bei Anwesenheit bestimmter Elemente (Cu und andere) gearbeitet wird. In allen diesen Fällen wird man durch das schlechte Filtrieren der Niederschläge auf ihre besondere Feinteiligkeit aufmerksam. Auf die besondere Empfindlichkeit feinteilig gefällten Te gegen oxydative Einwirkung des Luftsauerstoffs, die zu Gewichtszunahmen führt, ist wiederholt hingewiesen worden^{18a}. Nicht nur wegen dieses Effektes, auch im Interesse größerer Reinheit und besserer Handhabung wird man danach trachten, Niederschläge mit möglichst geringer Oberfläche zu erhalten, z. B. durch Arbeiten in stärker sauren Lösungen und bei erhöhter Temperatur.

Nach unseren Erfahrungen arbeitet man am besten mit 5 n salzsauren Lösungen und führt die Fällung bei der Temperatur des siedenden Wasserbades unter Druck durch. Dies ist eine Bestätigung älterer Angaben. ROSENHEIM u. WEINHEBER²⁵, die allerdings Hydrazin als Reduktionsmittel verwendeten, erhielten bei der Fällung unter Druck Niederschläge, die gegen die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs beim Trocknen praktisch unempfindlich waren. Auf die durch Druck bewirkte Beschleunigung der Tellurfällung wiesen schon BRAUNER u. KUZMA⁹ hin, und CLAUDER¹¹ fand, daß Te aus Lösungen, „die 15–20% freie Salzsäure enthalten“, deutlich kristallin gefällt wird und beim Trocknen an Luft praktisch gewichtskonstant ist.

Zusammenfassung

Das Verhalten folgender Elemente bei der Fällung von Te mit SO₂ aus 0,1–7 n salzsauren Lösungen wurde geprüft: Cu, Cd, Hg, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Mo, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt. Die vom Te unter verschiedenen Bedingungen mitgerissenen Mengen dieser Elemente wurden bestimmt und die anzunehmenden Ursachen für das Mitreißen diskutiert. Dabei wurde die bislang nicht beschriebene Verbindung 2 HgTe · HgCl₂ aufgefunden. Im allgemeinen werden die günstigsten Ergebnisse bei der Fällung im siedenden Wasserbad unter Druck aus 5 n salzsaurer Lösung erhalten. Bei dieser Art der Fällung wird Te vollständig oder fast vollständig begleitet von Au, Ag, Se, Pd, Pt. Die Bestimmung störende Anteile werden mitgerissen von Hg, Ru, Rh, Os, Ir und unter Umständen Pb. Durch

Umfällen kann bei geeigneter Arbeitsweise eine sehr weitgehende Trennung des Tellurs von den Elementen der zuletzt genannten Gruppe erzielt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir sehr für die gewährte Förderung.

Literatur

- ¹ AYRES, G. H., u. F. YOUNG: *Analyt. Chemistry* **24**, 165 (1952); vgl. diese Z. **137**, 296 (1952/53). — ² BIELFELDT, K., u. A. GÄNSSLE: *Angew. Chem.* **66**, 563 (1954). — ³ BODE, H.: diese Z. **134**, 100 (1951/52). — ⁴ BODE, H.: diese Z. **143**, 182 (1954); **144**, 165 (1955). — ⁵ BODE, H.: diese Z. **153**, 335 (1956). — ⁶ BODE, H., u. G. HENRICH: diese Z. **135**, 98 (1952). — ⁷ BODE, H., u. H. MÖSENTHIN: diese Z. **164**, 232 (1958). — ⁸ BODE, H., u. H. D. STEMMER: unveröffentlichte Versuche. — ⁹ BRAUNER, B., u. B. KUZMA: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 3362 (1907). — ¹⁰ BROWN, W. J.: *Ind. Engng. Chem., anal. Edit.* **6**, 428 (1934). — ¹¹ CLAUDER, O. E.: diese Z. **89**, 270 (1932). — ¹² CURRAH, J. E., A. FISCHER, W. A. E. MCBRYDE u. F. E. BEAMISH: *Analyt. Chemistry* **24**, 1980 (1952); vgl. diese Z. **142**, 304 (1954). — ¹³ DONATH, E.: *Z. angew. Chem.* **1890**, 214. — ¹⁴ VON ENDE, C. L.: *Z. anorg. allg. Chem.* **26**, 129 (1901). — ¹⁵ FURMAN, N. H., W. B. MASON u. J. S. PEKOLA: *Analyt. Chemistry* **21**, 1325 (1949); vgl. diese Z. **131**, 360 (1950). — ¹⁶ GEILMANN, W., u. FR. W. WRIGGE: *Z. anorg. allg. Chem.* **197**, 375 (1931). — ¹⁷ *Gesellsch. Deutscher Metallhütten- u. Bergleute, Chemiker Fachausschuß: Analyse der Metalle, Bd. I, Schiedsverfahren, 1949*, S. 297. — ¹⁸ Gmelin: *Band Tellur, Syst. Nr. 11, 8. Aufl.*; a) S. 251, b) S. 260. — ¹⁹ HILLEBRAND, W. F., u. G. E. F. LUNDELL: *Applied Inorganic Analysis*, 2. Aufl.; a) S. 335; b) S. 337. — ²⁰ HÖNIGSCHMIDT, O., L. BIRKENBACH u. M. STEINHEIL: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **56**, 1212 (1923). — ²¹ IWANTSCHIEFF, F.: *Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse, 1958*; a) S. 105, b) S. 135, c) S. 160, d) S. 185, e) S. 199. — ²² KÜHNEL HAGEN, S.: *Mikrochemie* **20**, 180 (1936). — ²³ NEEB, R.: diese Z. **154**, 17 (1957). — ²⁴ OVENSTON, T. C. J., u. C. KENYON: *Analyst* **80**, 566 (1955). — ²⁵ ROSENHEIM, A., u. W. WEINHEBER: *Z. anorg. allg. Chem.* **69**, 266 (1911). — ²⁶ SANDELL, E. B.: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3. Aufl. 1959; a) S. 266, b) S. 644, c) S. 705, d) S. 711, e) S. 715, f) S. 721/722, g) S. 729, h) S. 778. — ²⁷ SCOTT, W. W., u. N. H. FURMAN: *Standard Methods of Chemical Analysis*, 5. Aufl. 1958; S. 778. — ²⁸ TRICHÉ, H., u. M. CROS: *C. R. Acad. Sci.* **242**, 2567 (1956); vgl. diese Z. **155**, 131 (1957).

Prof. Dr. HELMUT BODE, Hannover, Körnerstraße 6

Mercurimetrische Titrations von aromatischen Borverbindungen

Ein Beitrag zur Reaktion der aromatischen Borderivate mit Quecksilberionen

Von

ANTONÍN HEYROVSKÝ

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 17. Oktober 1959)

Während unserer Untersuchungen über die Möglichkeiten einer mercurimetrischen bzw. mercurimetrischen Titration von Kalium und von organischen Basen über die unlöslichen Tetraphenylborverbindungen, ergab sich die Notwendigkeit, die Reaktionen des Tetraphenylborions mit Quecksilberionen näher zu verfolgen. Die bei diesen Umsetzungen entstehenden Produkte legten es nahe, neben Tetraphenylborderivaten auch noch die Reaktionen anderer Vertreter der aromatischen Borverbindungen, welche 1, 2 oder 3 Phenylgruppen an dem Boratom tragen, parallel zu untersuchen. Die Versuche zeigten, daß eine direkte mercurimetrische Titration der aromatischen Borverbindungen möglich ist. Die Bestimmung konnte zur Reinheitskontrolle der Präparate und zur Verfolgung der Stabilität unter verschiedenen Bedingungen herangezogen werden. Gegebenenfalls konnten durch Titration der Gemische von verschiedenen aromatischen Borverbindungen auch Aussagen über die Zusammensetzung dieser Gemische erhalten werden.

In der Literatur finden sich mehrere Angaben über die Reaktion der aromatischen Borderivate mit Quecksilberionen. Bei der Umsetzung der Phenylborsäure mit einem Überschuß an Sublimat entsteht Phenylmercurichlorid^{1,10}, bei der Reaktion von Arylborsäuren oder Diarylborsäuren mit Quecksilbersalzen entstehen 1 oder 2 Mol Arylquecksilbersalz und Borsäure⁸. Mit einem Überschuß an Phenylborsäure ergeben Quecksilbersalze Diphenylquecksilber⁷. Tetraphenylbornatrium liefert mit einem Überschuß von Sublimat Phenylmercurichlorid^{5,18}. Durch Kochen von Phenylborsäure mit HgO wird Phenylquecksilbersalz und etwas Diphenylquecksilber erhalten⁴. Unter besonderen Bedingungen kann eine Reaktion der Tetraphenylborionen mit metallischem Quecksilber beobachtet werden, bei welcher Diphenylquecksilber und Triphenylbor entstehen^{13,14}.

Bei der Umsetzung von Tetraphenylbornatrium mit Quecksilberionen wurde die Bildung eines Tetraphenylborquecksilbers angenommen^{11,17}, obwohl bei der Thermogravimetrie der erhaltenen Verbindung die Schale der Thermowaage oberhalb 350°C leer war und keine Borsäure sich in der Schale nachweisen ließ¹⁷. Bei der Reaktion soll auch etwas Diphenylquecksilber gebildet werden¹⁴. Nach Angaben

einiger Autoren^{11,15} soll die Reaktion des Tetraphenylbornatriums mit Quecksilberionen nicht stöchiometrisch sein und sich zur direkten Titration nicht eignen.

Bei dieser Sachlage schien es uns wünschenswert, die direkten Titrationen der aromatischen Borverbindungen mit Quecksilbersalzen zu versuchen. Es wurde festgestellt, daß die Umsetzungen quantitativ und stöchiometrisch verlaufen und daß sie zur Bestimmung der genannten Verbindungen geeignet sind. In der vorliegenden Mitteilung soll über die mercurimetrischen Titrationen der aromatischen Borverbindungen mit 1–4 Phenylgruppen an dem Boratom berichtet werden. Die Bestimmung von Kalium und organischen Basen durch Titration ihrer schwerlöslichen Tetraphenylborsalze wird an anderer Stelle behandelt⁶.

Material und Methoden

Tetraphenylbornatrium war ein Produkt der Fa. Heyl & Co. in Hildesheim („Kalignost“).

Triphenylbor wurde durch thermische Zersetzung von Tetraphenylbortrimethylammonium im Vakuum¹⁸ erhalten (Smp. 141°C). Die Verbindung wurde kurz vor dem Versuch dargestellt und unter Stickstoff aufbewahrt.

Als *Diphenylborsäure* wurden Tetraphenyldiboroxyd, dargestellt nach R. NEU¹², vom Smp. 114°C und Diphenylborsäureaminoäthanolester („Flavognost“ der Fa. Heyl & Co.) benutzt. Für die Einwaagen wurden die beiden Präparate jeweils als Diphenylborsäure berechnet.

Die Darstellung der *Phenylborsäure* erfolgte nach F. R. BEAN u. J. R. JOHNSON² aus Tributylborat und Phenylmagnesiumbromid. Die Verbindung schmolz bei 213°C.

Eine 0,1*n* Lösung von $Hg(NO_3)_2$ wurde durch Auflösen von redestilliertem metallischem Quecksilber in starker Salpetersäure, Verkochen der Stickoxyde und Auffüllen auf ein gewünschtes Volumen bereitet. Die Lösung von $Hg(ClO_4)_2$ wurde durch Auflösen von HgO in Perchlorsäure dargestellt, die Titereinstellung erfolgte durch übliche Methoden.

Die Titrationen wurden potentiometrisch oder polarometrisch verfolgt. Für die *potentiometrischen Titrationen* wurde eine mit Quecksilber elektrolytisch bedeckte Platinspirale und eine mit einer entsprechenden Agarbrücke versehene gesättigte Kalomelelektrode benutzt. Die Messung erfolgte mit einem Röhrenvoltmeter (Acidimeter AK, Herstellfirma Kovodružba, Praha). Die *polarometrischen Titrationen* wurden mit einer tropfenden Quecksilberelektrode und einer gesätt. Kalomelelektrode durchgeführt. Die gewünschte Spannung wurde von einer üblichen polarographischen Apparatur abgezeigt. Während der Titrationen wurde mit einem elektrischen Rührwerk gerührt. Die Titrationen von Triphenylbor und Diphenylborsäure wurden unter Stickstoff durchgeführt.

Als *Stammlösungen* wurden wäßrige Lösungen von Tetraphenylbornatrium und Phenylborsäure und methanolische Lösungen von Triphenylbor und Diphenylborsäure benutzt. Nach Zusatz der methanolischen Lösung in die zu titrierende Flüssigkeit entstand eine feine Emulsion der ausgefällten Verbindung, welche sich ohne Schwierigkeiten titrieren ließ.

Die Titration von Tetraphenylbornatrium

Wird eine entsprechend verdünnte Lösung von Tetraphenylbornatrium (etwa 10^{-4} m) mit einer Lösung von $Hg(NO_3)_2$ oder $Hg(ClO_4)_2$ potentiometrisch titriert, beobachtet man in einer neutralen oder in einer mit

Natriumacetat gepufferten Lösung auf der Titrationskurve 2 Potential-sprünge (Abb.1, Kurve 4). Am Anfang der Titration beginnt sich die Flüssig-keit zu trüben. Der 1. Potentialsprung entspricht annähernd der maximalen Trübung der Probe und erfolgt nach Verbrauch von genau 3 Äquivalenten Hg^{II} je Mol Tetraphenylbornatrium. Bei weiteren Zugaben der Hg^{II} -Lösung wird die Trübung bzw. der Niederschlag allmählich aufgelöst und der 2. Potentialsprung erfolgt genau in dem Augenblick, in welchem die titrierte Flüssigkeit wieder wasserklar geworden ist. Der 2. Sprung ent-spricht genau einem Verbrauch von insgesamt 8 Äquivalenten Hg^{II} je Mol Tetraphenylbornatrium. Der Ti-trationsverlauf ist gut reproduzierbar. In neutraler Lösung sowie in An-wesenheit von Natriumacetat werden identische Ergebnisse erhalten. Bei einer schwach sauren Reaktion wird die Kurve zwar deformiert, sie läßt aber erkennen, daß die Lage des 1. Potentialsprunges unverändert ge-blieben ist, während der 2. Sprung schon bei etwa 6 Äquivalenten Hg^{II} je Mol Tetraphenylbornatrium stattfindet.

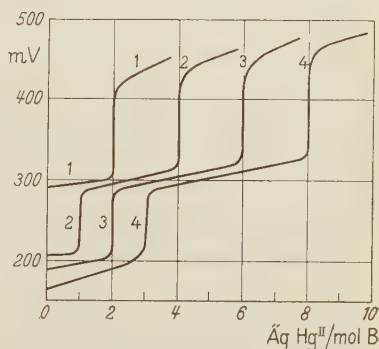


Abb.1. Potentiometrische Titrationskurven von Phenylborsäure 1, Diphenylborsäure 2, Triphenylbor 3 und Tetraphenylbornatrium 4 mit 0,1 n $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. Die Lösungen enthielten 0,05 Millimole der Borverbindung in 100 ml 0,1 n Natriumacetatlösung

Das Endprodukt beim Verbrauch von 8 Äquivalenten Hg^{II} soll das entsprechende Phenylquecksilbersalz sein (siehe^{5,8,10,18}).

Um dies zu prüfen wurde 1 ml 0,025 m Tetraphenylbornatriumlösung in 50 ml genau zum zweiten Potentialsprung titriert. Verbrauch im Mittel 2,005 ml einer 0,1 n $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. Die klare Flüssigkeit wurde mit einem Überschuß an Cl^- - oder J^- -Ionen versetzt, der Niederschlag durch eine Glasfritte abfiltriert, nach-gewaschen, getrocknet und gewogen. Es sollten 0,1 mM Phenylquecksilberchlorid oder Phenylquecksilberjodid erhalten werden, entsprechend 31,3 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ oder 40,5 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgJ}$. Gefunden wurden im Mittel 30,8 mg bzw. 40,4 mg.

Chlorverbindung:

Gef. Cl 11,35% Hg 64,6% B 0% Smp. 250°C
Für $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ ber. Cl 11,35% Hg 64,0% Smp. 251°C

Jodverbindung:

Gef. J 31,58% Hg 48,96% B 0% Smp. 264°C
Für $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgJ}$ ber. J 31,37% Hg 49,58% Smp. 265°C

Zur Klärung des ersten Potentialsprunges wurden 2 ml 0,025 m Tetraphenyl-bornatriumlösung in 50 ml 0,1 n Natriumacetatlösung genau zum ersten Potential-sprung titriert. Es wurden im Mittel 1,497 ml einer 0,1 n Lösung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, ent-sprechend 3 Äquivalenten Hg^{II} je Mol Tetraphenylbornatrium verbraucht. Der Niederschlag wurde abgetrennt, mit wenig Wasser gewaschen, in Wasser suspendiert

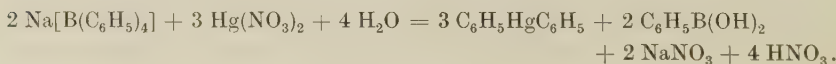
und weiter mit Hg^{II} titriert. Verbrauch in neutraler, acetathaltiger oder schwachsaure Lösung im Mittel 1,505 ml 0,1 n $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, entsprechend 3 Äquivalenten Hg^{II} je Mol des ursprünglichen Tetraphenylbornatriums. Während der Titration löste sich der Niederschlag auf und die Lösung schied nach Zusatz von Chlorid oder Jodid den Niederschlag von Phenylquecksilbersalz ab. Es konnten im Mittel 46,2 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ und 60,1 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgJ}$ erhalten werden, was 0,15 mM des Phenylquecksilbersalzes und den 3 im Tetraphenylbornatrium enthaltenen Phenylresten entspricht.

Der bei der Titration zum ersten Potentialsprung erhaltene Niederschlag war praktisch unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Verbindung war borfrei, enthielt im Mittel 56,26% Hg und schmolz bei 126°C. Mit authentischem Diphenylquecksilber (Hg 56,54% Smp. 125°C) ergab die Verbindung keine Schmelzpunkterniedrigung. Es wurden im Mittel 26,6 mg des Niederschlages erhalten, was mit der Berechnung für 0,075 mM Diphenylquecksilber (26,6 mg) übereinstimmt. Unter den Bedingungen des Versuchs läßt sich Diphenylquecksilber mit Quecksilbersalz titrieren, wobei 2 Äquivalente Hg^{II} je Mol verbraucht werden und 2 Mole Phenylquecksilbersalz entstehen. Demnach entspricht der erste Potentialsprung einem Zerfall des Tetraphenylborkomplexes, wobei 3 von den 4 am Boratom haftenden Phenylgruppen unter Bildung von 1,5 Mol Diphenylquecksilber je Mol Tetraphenylbornatrium und unter Verbrauch von 3 Äquivalenten Hg^{II} abgespalten werden.

Die klare Flüssigkeit nach Abtrennung des bei der Titration entstandenen Diphenylquecksilbers ließ sich in neutraler oder acetathaltiger Lösung, nicht aber bei saurer Reaktion mit Quecksilbersalz weiter titrieren. Dabei wurden durchschnittlich 0,988 ml 0,1 n $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung entsprechend 2 Äquivalenten Hg^{II} je Mol des ursprünglichen Tetraphenylbornatriums verbraucht. Nach Jodidzusatz wurden 20,0 mg, entsprechend 0,05 mM Phenylquecksilberjodid erhalten. In der titrierten Flüssigkeit nach Abtrennung des Diphenylquecksilbers ließ sich alles ursprünglich als Tetraphenylbornatrium vorliegende Bor in Gegenwart von Glycerin als H_3BO_3 ermitteln. Aus der Flüssigkeit konnte eine borhaltige Verbindung vom Smp. 210°C erhalten werden, welche sich mit authentischer Phenylborsäure als identisch erwies. Eine Vergleichtitration der Phenylborsäure verläuft mit einem Potentialsprung beim Verbrauch von 2 Äquivalenten Hg^{II} je Mol unter Bildung von 1 Mol Phenylquecksilbersalz.

Wurde eine Reihe der Tetraphenylbornatrium-Ansätze stufenweise mit Quecksilbersalz versetzt und nach Zusatz von Glycerin die Borsäure (d. h. Phenylborsäure) titriert, ergab sich ein linearer Anstieg der Titrationswerte bis zum Zusatz von 3 Äquivalenten Hg^{II} je Mol Tetraphenylbornatrium. Bei diesem Verhältnis war das gesamte vorliegende Bor mit Alkali als Phenylborsäure titrierbar.

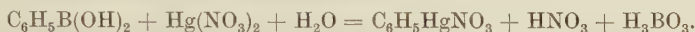
Den angeführten Versuchen zufolge verläuft die Titration von Tetraphenylbornatrium mit Quecksilbersalz in 2 getrennten Stufen. Zunächst werden die 3 Phenylgruppen je Mol Tetraphenylbornatrium wahrscheinlich als freie Radikale abgespalten und an Hg-Ionen unter Bildung von Diphenylquecksilber angelagert. Der 4. Phenylrest bleibt an dem Boratom vorläufig noch als Phenylborsäure haften. Beim 1. Potentialsprung sind in der titrierten Flüssigkeit Diphenylquecksilber und Phenylborsäure vorhanden gemäß:



Bei weiterer Titration reagiert Diphenylquecksilber mit der Maßlösung unter Bildung von Phenylquecksilbersalz



Gleichzeitig wird auch Phenylborsäure angegriffen und zu Phenylquecksilbersalz und Borsäure umgesetzt



Eine Nachprüfung dieser Reaktionsfolge konnte durch Titration der Gemische von Tetraphenylbornatrium mit Diphenylquecksilber und Phenylborsäure erbracht werden. Wie aus der Abb.2 ersichtlich ist,

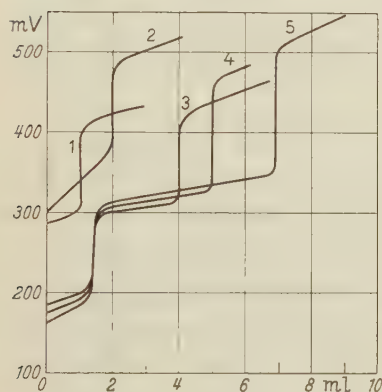


Abb. 2

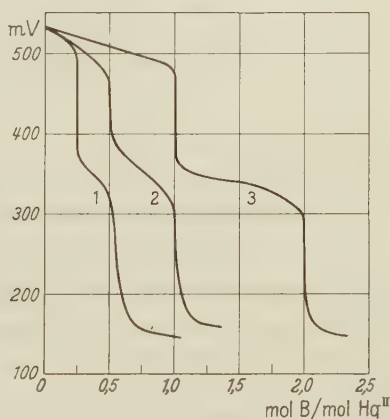


Abb. 3

Abb. 2. Potentiometrische Titration von Tetraphenylbornatrium mit Zusätzen von Diphenylquecksilber und Phenylborsäure. Die Titration erfolgte mit 0,1 n $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung. Die Proben enthielten 0,05 Millimole Phenylborsäure 1, 0,10 Millimole Diphenylquecksilber 2, 0,05 Millimole Tetraphenylbornatrium 3, 0,05 Millimole Tetraphenylbornatrium + 0,05 Millimole Phenylborsäure 4, 0,05 Millimole Tetraphenylbornatrium + 0,05 Millimole Phenylborsäure + 0,10 Millimole Diphenylquecksilber 5 in 100 ml 0,1 n Natriumacetatlösung

Abb. 3. Titration von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ mit 0,02 m Lösungen von Tetraphenylbornatrium 1, Diphenylborsäure 2 und Phenylborsäure 3. Die Lösung enthielt 0,1 Millimole Hg^{II} in 100 ml 0,05 n Natriumacetatlösung

bleibt der 1. Potentialsprung durch die Zusätze unbeeinflusst, während im 2. Potentialsprung Diphenylquecksilber und Phenylborsäure mit-titriert werden.

Bei einer umgekehrten Titration der Hg^{II} -Ionen mit eingestellter Tetraphenylbornatriumlösung sind an der Titrationskurve wiederum 2 Potentialsprünge festzustellen (Abb.3). Die 1. Äquivalenz erfolgt bei einem Verbrauch von 1 Mol Tetraphenylbornatrium je 8 Äquivalente Hg^{II} und entspricht der Bildung von Phenylquecksilbersalz. Phenylmercurisalze können sich noch mit Tetraphenylbornatrium umsetzen unter Bildung von Diphenylquecksilber. Der 2. Potentialsprung entspricht hier der Bildung von Diphenylquecksilber, es wird aber stets

etwas mehr als 1 weiteres Mol Tetraphenylbornatrium je 8 Äquivalente Hg^{II} verbraucht. Die Ursache des Mehrverbrauches ist in der Anwesenheit von Phenylborsäure zu suchen, welche mit Phenylquecksilbersalzen merklich langsamer reagiert als Tetraphenylbornatrium. In der Tat werden bei langsamen Zusätzen die Werte sich dem Verhältnis von 2 Mol Tetraphenylbornatrium je 8 Äquivalente Hg^{II} nähern, während bei schnellerer Titration der Mehrverbrauch der zu erwartenden Menge Phenylborsäure entsprechen wird.

Die Titration von Triphenylbor

Die Stammlösung in Methanol wurde in die zu titrierende Flüssigkeit hineinpipettiert, dabei fiel Triphenylbor als eine feine Emulsion aus, welche sich jedoch mit Hg^{II} -Ionen gut titrieren ließ. Der Alkoholgehalt der Probe war etwa 1–2%, die Konzentration von Triphenylbor etwa 10^{-4} m. Die Titrationen wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die erhaltenen Titrationskurven waren gut reproduzierbar.

Bei der Titration wurden 2 Potentialsprünge festgestellt, der 1. erfolgte nach Verbrauch von 2 Äquivalenten Hg^{II} je Mol Triphenylbor und entsprach der Bildung von 1 Mol Diphenylquecksilber je Mol Triphenylbor; gleichzeitig entstand 1 Mol Phenylborsäure gemäß:



Im 2. Potentialsprung wird Diphenylquecksilber und Phenylborsäure unter Verbrauch von je 2 Äquivalenten Hg^{II} zu Phenylquecksilbersalz umgesetzt. Es werden hier also zum 1. Potentialsprung 2 Äquivalente Hg^{II} und zum 2. Potentialsprung noch 4 Äquivalente Hg^{II} , insgesamt 6 Äquivalente Hg^{II} verbraucht. Alles als Triphenylbor vorliegende Bor kann nach Zusatz von 2 Äquivalenten Hg^{II} in Anwesenheit von Glycerin mit Alkali titriert werden. Da die Versuche den Versuchen mit Tetraphenylbornatrium analog sind, wird auf ihre genauere Wiedergabe verzichtet und nur auf die Abb. 1 verwiesen.

Die Titration von Diphenylborsäure

Ähnlich wie beim Triphenylbor wurden auch die Stammlösungen von Tetraphenylboryoxyd und von „Flavognost“ in Methanol bereitet. Bei der Titration beider Abkömmlinge der Diphenylborsäure erfolgt die Reaktion wieder in 2 Potentialsprüngen. Die 1. Reaktionsstufe wird nach Verbrauch von 1 Äquivalent Hg^{II} je Mol Diphenylborsäure angezeigt und entspricht der Bildung von 0,5 Mol Diphenylquecksilber und 1 Mol Phenylborsäure je Mol Diphenylborsäure:



Bei der Fortsetzung der Titration werden zum 2. Potentialsprung noch 1 Äquivalent Hg^{II} für Diphenylquecksilber und 2 Äquivalente für Phenylborsäure verbraucht, was einen Verbrauch von 3 Äquivalenten Hg^{II} zum 2. Potentialsprung und einen Gesamtverbrauch von 4 Äquivalenten Hg^{II}

je Mol Diphenylborsäure ausmacht (Abb. 1). Die Identifizierung sowie die Verfolgung der Menge der entstandenen Produkte wurden ähnlich wie im Abschnitt über Tetraphenylbornatrium durchgeführt.

Die Titration von Phenylborsäure

Phenylborsäure kann durch Quecksilbersalze in acetathaltiger Lösung oder höchstens bei Neutralität titriert werden, bei schwachsaurer Reaktion geht die Titration nicht mehr vor sich. Je Mol Phenylborsäure werden 2 Äquivalente Hg^{II} verbraucht, wobei der Potentialsprung die Umsetzung zu Phenylquecksilbersalz anzeigt. Ein Potentialsprung, welcher der Bildung von Diphenylquecksilber entspräche, wurde nicht beobachtet, obwohl die durch Diphenylquecksilber bedingte Trübung in der titrierten Lösung auftrat. Gemische von Diphenylquecksilber und Phenylborsäure ließen stets bei der Titration mit Quecksilbersalz nur einen Potentialsprung erkennen, welcher der Umsetzung zu Phenylmercurisalz entsprach.

Bei einer umgekehrten Titration von Hg^{II} mit Phenylborsäure wurden die beiden Potentialsprünge festgestellt und zwar nach Verbrauch von 1 Mol Phenylborsäure je 2 Äquivalente Hg^{II} , entsprechend der Bildung von Phenylquecksilbersalz und nach Verbrauch von 2 Mol Phenylborsäure je 2 Äquivalente Hg^{II} entsprechend der Bildung von Diphenylquecksilber durch die Reaktion zwischen Phenylmercurisalz und Phenylborsäure.

Die Titrationen mit Hg^{I} -Ionen

Bei den Titrationen der aromatischen Borverbindungen mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ - oder $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung ergaben die meisten Versuche einen ähnlichen Titrationsverlauf. Es wurden z. B. bei der Titration von Tetraphenylbornatrium 2 aufeinander folgende Reaktionen festgestellt, welche dem Verbrauch von 3 bzw. 8 Äquivalenten Hg^{I} entsprachen. Die Reaktionsprodukte waren dieselben wie bei der Titration mit Hg^{II} -Ionen, nur entstand stets eine äquivalente Menge von metallischem Quecksilber, das als feine graue Trübung oder als grauer Niederschlag zur Ausscheidung kam. Auf die Titrationen mit Quecksilber(I)-salzen wird an anderer Stelle näher eingegangen⁶.

Die polarometrischen Titrationen

Da sich sowohl Quecksilberionen⁹ als auch Phenylquecksilberionen^{3,16} polarographisch bestimmen lassen, können die mercurimetrischen Titrationen der aromatischen Borverbindungen, welche in den vorangehenden Abschnitten beschrieben worden sind, auch polarometrisch verfolgt werden. Während einer Titration von z. B. Tetraphenylbornatrium läßt die aufgezeichnete polarographische Kurve⁶ bis zum Zusatz von 3 Äquivalenten Hg^{II} je Mol keine Stufe erkennen, da polarographisch inaktives Diphenylquecksilber und polarographisch ebenfalls inaktive Phenylborsäure

entstehen. Zwischen den Zusätzen von 3—8 Äquivalenten von Hg^{II} je Mol Tetraphenylbornatrium erscheint die mit den Zusätzen linear anwachsende Doppelstufe der Phenylquecksilberionen^{3,16}, welche nach 8 Äquivalenten Hg^{II} konstant bleibt. Die Kurve läßt dann nach weiteren Zusätzen von Hg^{II} -Ionen bei positiveren Potentialen die Stufe der Hg-Ionen erscheinen⁶.

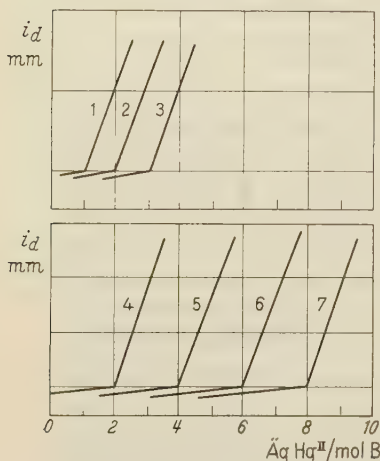


Abb. 4. Polarometrische Titration von Phenylborsäure 4, Diphenylborsäure 1, 5, Triphenylbor 2, 6, Tetraphenylbornatrium 3, 7. Die Lösungen enthielten 0,05 Millimole der Borverbindung in 100 ml 0,1 n Natriumacetatlösung. Titration mit 0,1 n $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung: 1—3 bei $-0,3$ V, 4—7 bei $+0,25$ V gegen die gesättigte Kalomelektrode (vgl. Abb. 1)

Werden die Titrations der aromatischen Borverbindungen polarometrisch durchgeführt, so wird bei den Potentialen der Phenylquecksilberstufe^{3,16} die 1. Reaktionsfolge, entsprechend dem 1. Potentialsprung bei potentiometrischer Indikation, angezeigt, während beim Potential, entsprechend dem Diffusionsstrom der Quecksilberionen⁹, der Gesamtverbrauch und die Vollendung der Reaktion im Sinne des 2. Potentialsprunges ermittelt werden. Die polarometrischen Titrations der in den vorangehenden Absätzen behandelten Borverbindungen sind in Abb. 4 dargestellt.

Schlußfolgerungen

Die Reaktionen der aromatischen Borverbindungen mit 1—4 Phenylresten an dem Boratom mit Quecksilberionen lassen sich zur Titration der genannten Verbindungen anwenden. Die Titrations, welche potentiometrisch oder polarometrisch verfolgt werden können, lassen bei allen denjenigen Verbindungen, welche mehr als 1 Phenylgruppe enthalten, 2 getrennte Reaktionsstufen erkennen. Im 1. Teil des Titrationsverlaufs entsteht Phenylborsäure, welche die beständigste aromatische Borverbindung darstellt. Die freigemachten übrigen Phenylgruppen werden an Hg-Ionen unter Bildung von Diphenylquecksilber gebunden. Im weiteren Titrationsverlauf werden Diphenylquecksilber und Phenylborsäure gleichzeitig zu Phenylquecksilbersalz umgesetzt. Die Abspaltung der Phenylgruppen erfolgt wahrscheinlich stufenweise in der Form von freien Radikalen^{13,14} so daß während der Reaktion von Tetraphenylbornatrium die Umsetzung zunächst über Triphenylbor und Diphenylborsäure vor sich geht. Potentiometrisch oder polarometrisch lassen sich jedoch nur die Endprodukte der Reaktion, Diphenylquecksilber und Phenylborsäure, nachweisen.

Erst dann, wenn alle die Borverbindungen in der Probe, welche mehr als 1 Phenylrest enthalten, umgesetzt worden sind, beginnen Phenylborsäure und das entstandene Diphenylquecksilber mit den zugesetzten Hg^{II} -Ionen in Reaktion einzutreten und das entsprechende Phenylquecksilbersalz zu bilden.

Aus dem Verhältnis der Verbräuche der Quecksilbersalzlösung in den beiden Reaktionsfolgen kann die Anzahl der an dem Boratom haftenden Phenylreste direkt ermittelt werden.

Summary

Direct titrations of the aromatic compounds of boron, containing 1—4 phenyl groups attached to the boron atom, with the solutions of mercuric nitrate and perchlorate are described. The titrations were performed using potentiometric and polarometric techniques. All the compounds, containing more than 1 phenyl group (tetraphenylboron compounds, triphenylboron, diphenylboric acid) react with mercuric ions in two distinct steps. In the first step phenylboric acid and diphenylmercury are formed, whereas in the later course of the titration both these products react with mercuric ions to form the corresponding phenylmercuric salt. Reverse titrations of mercuric ions with the solutions of sodium tetraphenylboron or with phenylboric acid are possible too. The results are presented in the figures and a short discussion follows.

Der Firma Heyl & Co in Hildesheim und Herrn Dr. BÜEHL persönlich habe ich für die freundliche Überlassung der Präparate „Kalignost“ und „Flavognost“ herzlichst zu danken.

Literatur

- ¹ AINLEY, A. D., u. F. CHALLENGER: J. chem. Soc. (London) **1930**, 2171. —
- ² BEAN, F. R., u. J. R. JOHNSON: J. Amer. chem. Soc. **54**, 4415 (1932). — ³ BENESCH, R., u. R. E. BENESCH: J. Amer. chem. Soc. **73**, 3391 (1951). — ⁴ CHALLENGER, F., u. O. V. RICHARDS: J. chem. Soc. (London) **1934**, 405. — ⁵ FLASCHKA, H., A. HOLASEK u. A. M. AMIN: diese Z. **138**, 161 (1953). — ⁶ HEYROVSKÝ, A.: Collect. czechoslov. chem. Commun., im Druck. — ⁷ HOLZBECHER, Z.: Chem. Listy **46**, 17 (1952); vgl. diese Z. **138**, 194 (1953). — ⁸ KÖNIG, W., u. W. SCHARNBECK: J. prakt. Chem. **128**, 153 (1930). — ⁹ KOLTHOFF, I. M., u. C. S. MILLER: J. Amer. chem. Soc. **63**, 2732 (1941). — ¹⁰ MICHAELIS, A., u. P. BECKER: Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 180 (1882). — ¹¹ MONTEQUI, R., A. DOADRIO u. G. SERRANO: An. Real. Soc. españ. Física Quím. Ser. B **53**, 447 (1957). — ¹² NEU, R.: Chem. Ber. **88**, 1761 (1955). — ¹³ RAZUVAJEV, A. G., u. T. G. BRILKINA: Dokl. Akad. Nauk SSSR **85**, 815 (1952). — ¹⁴ RAZUVAJEV, A. G., u. T. G. BRILKINA: Dokl. Akad. Nauk SSSR **91**, 861 (1953). — ¹⁵ SCHMIDT, H. J.: diese Z. **157**, 321 (1957). — ¹⁶ VOJŘÍ, V.: Chem. Listy **46**, 129 (1952). — ¹⁷ WENDLANDT, W. W.: Chemist-Analyst **46**, 38 (1957); vgl. diese Z. **161**, 203 (1958). — ¹⁸ WITTIG, G., u. P. RAFF: Liebigs Ann. Chem. **573**, 195 (1950).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Eine schnelle chromatographische Trennung mehrwertiger Kationen an Ionenaustauschern gründen J. S. FRITZ und S. K. KARRAKER¹ auf die kleinere Bindungsfestigkeit 2wertiger Ionen gegenüber 3wertigen. Als *Eluiermittel* dient Äthylendiammoniumchlorid (I). Das Verfahren ist für die *Trennung des Zinks von Lanthan* beschrieben, läßt sich aber leicht auf andere ähnliche Kombinationen übertragen. Dowex 50 X 8 (100–200 mesh) wird mit einem Überschuß von I (pH 3) vorbehandelt. Die Lösung mit Zink und Lanthan (pH ≤ 3) läßt man mit 5 ml/min durch die Säule laufen und eluiert mit 0,1 m I (pH 3). Bei Aufgabe von 25 ml 0,1 m Metallsalzlösung und einer Säulenlänge von 8 (16) cm und 12 mm Durchmesser ist das Zink nach 110 (170) ml I ganz entfernt, und das Lanthan beginnt zu erscheinen nach 80 (280) ml, für 0,01 m Lösungen gilt entsprechend 90 (270) und 140 (700) ml. 0,25 mMol Zink läßt sich von der gleichen oder 5fachen Menge Lanthan auf der 8 cm-Säule quantitativ trennen, aber bei der 10fachen Lanthanmenge muß eine 16 cm-Säule benutzt werden. Die Bestimmung der Metalle erfolgt komplexometrisch. — Andere 2wertige Ionen werden auf der 8 cm-Säule durch 125 ml 0,1 m I oder weniger vollständig eluiert, nämlich *Calcium, Magnesium, Mangan, Nickel, Eisen, Uranyl, Quecksilber, Blei* und *Kupfer*. Bei Kupfer empfiehlt es sich, I-Lösung mit pH 2 zu verwenden. Seltene Erdmetalle bzw. Thorium werden schneller bzw. langsamer als Lanthan eluiert. Unter geeigneten Bedingungen müßte es auch möglich sein, Lanthan von Thorium zu trennen.

¹ *Analyt. Chemistry* **31**, 921–923 (1959). State College Ames, Iowa (USA).

R. KLEMENT

Vergleichsmessung von Absorptionsspektren papierchromatographisch isolierter Substanzen in Reflexion haben F. KORTE und H. WEITKAMP¹ durchgeführt. Die genaue Anordnung der Apparatur wurde in einer gesonderten Arbeit beschrieben². Als Meßgerät diente dort ein registrierendes Spektralphotometer mit Ulbricht-Kugel. Zur Aufnahme eines Spektrums wurden Mengen von 0,09–4 μg benötigt, wobei das Papier in einfacher Lage verwendet wurde. Zur quantitativen Bestimmung wurden Proben- und Testlösungen unter gleichen Bedingungen chromatographiert. Zur Aufstellung der Einmeßkurve wurden die bekannten Substanzmengen gegen die prozentuale Reflexion aufgetragen. Die Verf. verglichen nun ihre Methode mit der nach KORTÜM und VOGEL³, indem sie alkoholische *Malachitgrünlösungen* unterschiedlicher Konzentration mit einer Mikrospritze in Tropfen von 1 μl auf Elektrophorese-Papierstreifen auftrugen. Nach der Elektrophorese wurden diese mit einem Puffer vom pH-Wert 3,5 (Pyridin-Eisessig-Wasser, 1:10:89) behandelt. Es zeigte sich, daß der Farbstoff bei 15 V/cm in 3 Std um etwa 2 cm gewandert war. Die Spektren wurden nach beiden Methoden ausgewertet und die Reflexionswerte für das Maximum bei 625 nm den Substanzmengen zugeordnet. Aus den Zahlen ist ersichtlich, daß nach der Methode der Verf. um eine Zehnerpotenz kleinere Substanzmengen erfaßt werden können. Die Gesamtgenauigkeit der Methode ist vornehmlich durch die Fehler der chromatographischen Methode bedingt. Die Meßgenauigkeit des registrierenden Spektralphotometers lag bei etwa 2–3%.

¹ *Angew. Chem.* **71**, 455–457 (1959). Univ. Bonn. — ² KORTE, F., u. H. WEITKAMP: *Angew. Chem.* **70**, 434 (1958); vgl. diese Z. **167**, 198 (1959). — ³ *Angew. Chem.* **71**, 451 (1959).

H. POHL

Oscilllopolarographie. Mit der *Rolle des 3wertigen Eisens in der Oscilllopolarographie* befaßt sich B. JA. KAPLAN¹. Die Effekte der horizontalen und vertikalen Verschiebung der oscilllopolarographischen Maxima bei Anwesenheit von Fe^{3+} werden erklärt. Auf Grund dessen wird ein Polarograph entworfen, der die vertikale Verschiebung der „peaks“ ausschließt. In Anwesenheit von Fe^{3+} zeigt die Quecksilbertropfenelektrode eine hohe Leitfähigkeit. — Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen wird eine Methode zur *Bestimmung von Blei in Erzen* beschrieben, die größere Mengen säurelösliches Zinn enthalten: Man löst 0,1–2,0 g Probe in 15 ml Salzsäure (1:1) in der Siedehitze und gibt 30 ml einer Lösung zu, die 15 ml Salzsäure (1:1) und 500 mg Fe^{3+} enthält. Nach 10 min versetzt man mit 25 ml konz. Phosphorsäure, füllt im Meßkolben auf 200 ml auf und oscilllopolarographiert nach einigem Stehen. — 1–5 mg Pb können auf diese Art neben 50–500 mg Sn genau bestimmt werden, was mit Hilfe der klassischen Polarographie nicht gelingt.

¹ Zavodskaja Laborat. 25, 669–673 (1959) [Russisch]. Chem. Lab. d. Geolog. Verwaltung d. Zentralgebiete. O. GAUTSCH

Massenspektrometrie. Zur Identifikation unbekannter Substanzen in Mischungen sind 2 verschiedene Systeme vorgeschlagen worden, zum einen das Randlochkartensystem, zum anderen das Hollerithsystem. F. W. McLAFFERTY und R. S. GOHLKE¹ haben eine Hollerithkartensammlung von 4000 Spektren auf 72 000 Karten angelegt. Die Lochung erfolgt nach den 15 bedeutendsten Peaks ganzer und 7 wesentlichen Peaks von gebrochenen m/e -Zahlen. Außerdem sind das *Molekulargewicht*, der *Chlor-* und *Bromgehalt*, sowie der *Siedepunkt* und der *höchste Peak* mit eingearbeitet. Für eine Substanz sind häufig mehrere Karten notwendig, die zur besseren Unterscheidung verschiedenfarbig sind. Der Name der Substanz ist oben auf der Karte vermerkt. Kleine Verbesserungen dieses Systems, die die Auffindearbeit erleichtern, sind möglich und werden diskutiert. — Eine weitere Abwandlung ist das no-band-System. Hierbei werden in die Lochkarten nur die Massenzahlen eingestanz, die keine wesentlichen Peaks aufzuweisen haben. Durch diese Art der Einsortierung kann erheblich an Sucharbeit gespart werden. Die Karten dieses no-band-Systems können mit Hilfe der Karten des oben beschriebenen Systems auf einer geeigneten Maschine hergestellt werden. Nachteilig ist, daß zum Aufsuchen im no-band-System eine Suchmaschine erforderlich ist, während diese bei dem zuvor genannten Verfahren nicht unbedingt notwendig ist, da die passenden Karten dort auch von Hand gefunden werden können.

¹ Analyt. Chemistry 31, 1160–1163 (1959). The Dow Chem. Co., Midland, Mich. (USA). J. RASCH

Theorie der komplexometrischen Titrationen mit Metallindikatoren. N. P. KOMAR¹ entwickelt an Hand der Theorie der Lösungsgleichgewichte die Gleichungen zur Berechnung der Analysengenauigkeit bei Titrationen mit ÄDTA unter Verwendung von Metallindikatoren und zwar werden folgende Beispiele durchgerechnet: Bestimmung von Calcium bei pH 12,5 mit Murexid als Indicator, Bestimmung von Magnesium mit Eriochromschwarz T als Indicator, Bestimmung zweier Metalle nebeneinander durch aufeinanderfolgende Titration, Bestimmung eines der Metalle nach Abscheidung des anderen durch ein geeignetes Reagens (z. B. Mg-Bestimmung nach Fällung von Ca als Oxalat). Berechnet wird ferner die Farbintensität in Lösungen mit äquivalenter Anfangskonzentrationen von Metall und ÄDTA, sowie die Anfangskonzentration von ÄDTA, um eine bestimmte Farbintensität zu erreichen. Schließlich werden Verfahren zur Berechnung der Ergebnisse komplexometrischer

Titrationen in Systemen angegeben, die Maskierungs- und Fällungsreagentien enthalten. Einzelheiten mögen der Originalarbeit entnommen werden.

¹ Ž. anal. Chim. **14**, 152—160 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Gorki-Univ. Charkov (UdSSR).
A. KURTENACKER

Für die Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse entwickelten C. CAMPBELL, S. GORDON und C. L. SMITH¹ eine Apparatur, die die Differentialkurven des Temperaturverlaufs automatisch aufzeichnet. Als Beispiele werden die Erhitzungskurven von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, welches zwischen 75 und 300° C entwässert und sich bei 575—750° C zersetzt und von KNO_3 gebracht, welches bei 128° C eine Modifikationsänderung erfährt und bei 340° C schmilzt. Diese Temperaturpunkte treten bei den Differentialthermolysekurven sehr deutlich in Erscheinung. Schließlich wird noch das Verhalten eines Gemisches (50% KNO_3 + 50% KClO_4) beim Erhitzen besprochen.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1188—1191 (1959). Pyrotechnics Chem. Res. Lab., Picatinny Arsenal, Dover, N. J. (USA).
G. DENK

Die Ringofenmethode von H. WEISZ¹, die sich zur qualitativen und halbquantitativen Bestimmung gewisser Kationen in nur 1—6 Tr. Lösung eignet, wird von P. J. ANTIKAINEN² unter Anführung der Literatur ausführlich beschrieben.

¹ Vgl. u. a. diese Z. **159**, 131 (1957/58); **160**, 378 (1958); **168**, 63 (1959); **170**, 441 (1959) und dort angeführte weitere Literatur. — ² Suomen Kemistilehti, A, **32**, 236—239 (1959) [Finnisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
A. KURTENACKER

Eine mikroanalytische Methode zur Trennung und zum qualitativen Nachweis von 35 Metallionen in einigen Tropfen unbekannter wäßriger Lösungen beschreiben PH. W. WEST und A. K. MUKHERJI¹. Das Verfahren beruht auf der kombinierten Anwendung von Lösungsmittelextraktionen zur Auftrennung in Elementgruppen und der Ringofentechnik nach H. WEISZ². Extrahiert werden nacheinander eine Chloridgruppe mit Isobutylmethylketon, eine Thiocyanatgruppe mit Diäthyläther, eine Acetylacetonatgruppe und eine Diäthylthiocarbaminatgruppe ebenfalls mit Äther. Als 5. Gruppe erhält man die restliche wäßrige Phase. Das im Ringofen entwickelte Ringpapierchromatogramm zerschneidet man in mehrere Sektoren und weist darin die in Frage kommenden Metallionen mittels Tüpfelproben nach. Für jedes untersuchte Element ist eine Nachweisreaktion angegeben. Es sind dies folgende Elemente: As^{III}, Au^{III}, Fe^{III}, Ga^{III}, Ge^{IV}, Mo^{VI}, Sb^V, Te^{IV}, V^V, Be^{II}, Co^{II}, Sn^{IV}, Zn^{II}, Al^{III}, Cr^{III}, Cu^{II}, Ti^{IV}, U^{VI}, Zr^{IV}, Bi^{III}, Cd^{II}, Hg^{II}, In^{III}, Mn^{II}, Ni^{II}, Pb^{II}, Se^{IV}, Th^{IV}, W^{VI}, Ba^{II}, Ca^{II}, Ce^{III}, Mg^{II}, Sr^{II}, Th^{IV}. Ein Trennschema ist angegeben. Die Gesamtanalyse benötigt etwa 1 Std.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 947—950 (1959). Coates Chem. Labs. und Louisiana State Univ., Baton Rouge, La. (USA). — ² Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 140, 376, 785; vgl. diese Z. **145**, 31 (1955); **148**, 146 (1955/56) und das vorstehende Referat.

E. BANKMANN

Über die Beständigkeit der Lösungen von Dithizon und Silberdithizonat in Tetrachlorkohlenstoff führte N. SUZUKI¹ Untersuchungen durch. 10^{-6} bis $5 \cdot 10^{-5}$ m Lösungen von Dithizon wurden nach verschiedenen Zeiten mit Silber-salzlösungen, die das radioaktive Isotop ¹¹⁰Ag enthielten, geschüttelt. In der Lösung wurde dann nach Abtrennung des Niederschlags die Radioaktivität gemessen. Ebenso wurde mit Lösungen von Silberdithizonat und Silberdithizonat mit überschüssigem Dithizon verfahren. — Die Versuche zeigen, daß verdünnte Dithizonlösungen (10^{-6} m) bei Zimmertemperatur nach 1 Monat vollständig zersetzt sind. 10^{-5} m Lösungen von Silberdithizonat sind bei Gegenwart von überschüssigem

Dithizon recht beständig, weniger dagegen 10^{-6} m Lösungen. Durch Licht wird die Zersetzung beschleunigt. Die Reinheit des Schwefelkohlenstoffs ist ohne wesentlichen Einfluß.

¹ Jap. Analyst 8, 349—353 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tôhoku Univ. (Japan). G. DENK

Einen sehr allgemein gehaltenen Überblick über die Entwicklung der modernen Analysenverfahren gibt A. I. M. KEULEMANS¹. Ausgehend von der klassischen Analyse wird die Verwendung von Röntgenstrahlen und Ionenaustauschern in der anorganischen Analyse, speziell bei natürlichen Silicaten und Seltenen Erden, gestreift. Auch die organische Chemie, die Biochemie und die Pharmakologie haben ihre eigenen Methoden entwickelt, wie Verteilungschromatographie, Papierchromatographie, Gaschromatographie und Extraktionsverfahren. Für die Betriebskontrolle, die rasch arbeitende Verfahren verlangt, aber ebenso im wissenschaftlichen Laboratorium führten sich die Spektrophotometrie, Lichtabsorptionsmessung, Massenspektrometer und Messung der Kernspinresonanz ein. Neuere elektrochemische Methoden (Polarographie, Coulometrie und Amperometrie) sind besonders für kleine Konzentrationen geeignet. Durch diese Verfahren ist es heute möglich, 1 Teilchen in 1000000 anderer Teilchen (ppm) rasch und sicher nachzuweisen und zu bestimmen.

¹ Chem. Weekbl. 55, 345—350 (1959) [Holländisch].

G. DENK

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Die gleichzeitige Mikrobestimmung von C, H und N in Nitroverbindungen beschreiben V. A. KLIMOVA und K. S. ZABRODINA¹. Bei der Verbrennung am Platinkontakt wird bei einer O_2 -Stromgeschwindigkeit von 5—8 ml/min der Stickstoff der Verbindung in NO_2 übergeführt, welches von mit einer 0,02 m $K_2Cr_2O_7$ -Lösung in konz. Schwefelsäure getränktem Silicagel absorbiert² und aus der Gewichtszunahme bestimmt wird. Bei halogenhaltigen Verbindungen schließt an den Pt-Kontakt ein Silberdrahtnetz an. — *Arbeitsweise.* 2—8 mg der Substanz werden bei 800—835° C im O_2 -Strom verbrannt. Die entwickelten Gase strömen durch 3 hintereinander geschaltete gewogene Absorptionsröhren. Im 1. Absorptionsgefäß wird das entstandene Wasser in Anhydron aufgefangen. Um Kondensation von Stickoxyden mit dem Wasser zu vermeiden, wird das Absorptionsrohr auf 75—85° C geheizt. Das anschließende Absorptionsrohr enthält das mit Chromschwefelsäure getränkte Silicagel, im letzten Rohr wird CO_2 mit Ascarit absorbiert. Der Stickstoffgehalt ergibt sich durch Multiplikation der Gewichtszunahme mit 0,30447.

¹ Isv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Chim. 1959, 582—585 [Russisch]. N. D. Zelinskij-Inst. f. organ. Chemie, Akad. Wiss. SSSR. — ² KLIMOVA, V. A., u. M. O. KORŠUN: Ž. anal. Chim. 6, 230 (1951); vgl. diese Z. 136, 152 (1952). K. HERTZOG

Stickstoff. Eine einfache Schnellmethode der Mikrobestimmung nach Dumas, die K. EDER¹ beschreibt, beruht auf einer Änderung der Verbrennungstechnik. Man läßt die Verbrennungsgase zuerst eine durch einen beweglichen Kurzbrenner erhitzte Zone von CuO durchlaufen, wobei bereits eine weitgehende Oxydation der Verbrennungsprodukte stattfindet. Nach Passieren einer kürzeren kühleren Zone zwischen dem Kurzbrenner und einem Langbrenner erfolgt die vollständige Oxydation in der langen heißen Zone durch CuO, ehe die Gase in das Azotometer

eintreten. Zur Verhinderung des Zurückwanderns unvollständig verbrannter Zersetzungsprodukte dienen ein zweiter fixiert gehaltener Kurzbrenner und CuO. — *Arbeitsweise.* Man spült das kalte Verbrennungsrohr 2 min und nach Darüberschieben des heißen Langbrenners noch 1 min mit CO₂, schließt das Azotometer an und spült das Einleitungsrohr luftfrei. Sobald Mikroblasen erhalten werden, füllt man das Azotometer auf, schiebt den beweglichen heißen Kurzbrenner neben den Langbrenner links von der Substanz und den stationären Kurzbrenner über das Rohr-ende rechts von der Substanz, wartet 2–3 min, schiebt den beweglichen Brenner in Gegenstromrichtung an die Substanz, verbrennt so, daß die Gasbläschen mit etwa 1 Blase/sec entstehen, was 5–8 min dauert, und spült weitere 3–5 min nach. Während für eine Analyse etwa 15 min gebraucht werden, dauert das Auskühlen-lassen des Verbrennungsrohres verhältnismäßig lange.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1959, 631–634. Univ. Genf (Schweiz).

HILDEGARD PLUSKAL

Über eine modifizierte Dumas-Stickstoffbestimmung berichten K. HOZUMI und S. AMAKO¹. Verff. überprüfen mit einer verbesserten Apparatur (Einzelheiten in der mit 12 Abb. versehenen Originalarbeit) in Anlehnung an Arbeiten von T. MITSU² den günstigsten Temperaturbereich für das reduzierte Kupfer am Ende des Verbrennungsrohres. Da reduziertes Kupfer oberhalb 650° C aus Kohlendioxyd Kohlenmonoxyd bildet und unterhalb 500° C Stickstoffoxyde unvollständig reduziert, ergibt sich als geeigneter Temperaturbereich 550–600° C. Als einziges, auf Grund unvollständiger Reduktion durch reduziertes Kupfer gebildetes Oxyd des Stickstoffes wurde Stickstoffmonoxyd gefunden, das im Azotometer zu positiven Fehlern führen könnte.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1959, 230–242. Univ. Kyoto (Japan). — ² Japan Analyst 2, 117 (1953).

H. GARSCHAGEN

Über die gravimetrische Halbmikrobestimmung von Phosphor als Chinolinphosphormolybdat in organischen Verbindungen berichtet T. R. F. W. FENNELL und J. R. WEBB¹. Der Aufschluß erfolgt durch in einer früheren Arbeit² beschriebenes Schmelzen mit Natriumperoxyd. Es wird gezeigt, daß der von 3 mg Phosphor hergestellte Niederschlag von Chinolinphosphormolybdat die theoretische Zusammensetzung hat und daß sehr genaue Resultate mittels einer besonderen Wägemethode erhalten werden. Zwei andere Wägemethoden werden beschrieben, die ebenfalls befriedigende Ergebnisse liefern.

¹ Talanta (London) 2, 105–108 (1959). Royal Aircraft Establishment, Farnborough, Hants. (England). — ² FENNELL, T. R. F. W., M. W. ROBERTS u. J. R. WEBB: Analyst 82, 639 (1957); vgl. diese Z. 163, 203 (1958). H. GARSCHAGEN

Schwefel. Zur schnellen Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen verbrennt L. GILDENBERG¹ die Substanz nach SCHÖNIGER² in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche, wobei der gesamte Schwefel in Bromwasser adsorbiert und zu Sulfat oxydiert wird. Die Lösung wird dann amperometrisch mit Pb(NO₃)₂ titriert. Die Analyse kann in 90 min mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ durchgeführt werden. Es stört nur Phosphat. — *Arbeitsweise.* Man wägt die Substanz auf ein Stück Filterpapier oder Flüssigkeit in einigen Gelatinekapseln ein und befestigt alles an einer an einem Stopfen befestigten Pt-Öse. Man gibt in eine Jodflasche 10 ml Wasser, 5 ml gesätt. Bromwasser und etwa 10 mg NaCl, füllt die Flasche mit Sauerstoff, entzündet die Probe, setzt den Stopfen in die Flasche ein und schüttelt 5 min, um eine quantitative Umwandlung zu SO₄²⁻ zu gewährleisten. Man spült den Flaschenhals mit 2–3 ml Wasser, verkocht das überschüssige Br₂, kühlt und

überführt mit 30 ml Alkohol (Gesamtvolumen 40 ml) für die amperometrische Titration in eine Laitinen-Burdett-Küvette. Unter Verwendung einer Hg-Tropf-elektrode mit 5 sec Tropfzeit/Tropfen, Salzbrücke, N_2 -Atmosphäre, $-1,2$ V Polarisationsspannung und 10μ Amp. Stromstärke wird amperometrisch mit $0,01$ n $Pb(NO_3)_2$ -Lösung bei jeweils $0,5$ oder 1 ml Reagenszugabe titriert. Nach je x Milliliter Reagenszugabe wird die beobachtete Stromstärke i korrigiert: $i_{\text{kor.}} = (V+x) i/V$ (V = Anfangsvolumen). Man trägt diese Stromstärkewerte gegen die Reagensmenge auf und wertet graphisch aus. Der günstigste Reagensverbrauch liegt bei 3 ml.

¹ Microchem. J. **3**, 167—171 (1959). Colgate-Palmolive Comp., Jersey City, N. J. (USA). — ² SCHÖNIGER, W.: Mikrochim. Acta (Wien) 1955, 123; 1956, 869; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956); **154**, 158 (1957).
HILDEGARD PLUSKAL

Die spektrophotometrische Bestimmungsmethode von Semimikro- und Mikromengen Schwefel in organischen Verbindungen, über die I. LYSYJ und J. E. ZAREMBO¹ berichten, beruht auf der Verbrennung der Substanz unter Bildung von Sulfat und nachfolgender Bestimmung mit Bariumchloranilat bei pH 4,0 in 50%iger alkoholischer Lösung. Dabei entsteht Chloranilsäure, die bei $530 m\mu$ und 30 mal empfindlicher bei $332 m\mu$ Absorptionsmaxima aufweist. Mit Hilfe der Absorption bei $332 m\mu$ konnten $0,25$ — 100 ppm S bestimmt werden. P, N und Halogene stören nicht. Metallionen können durch Ionenaustauscher entfernt werden. — *Arbeitsweise*. Die Verbrennung der S-haltigen organischen Substanz geschieht nach der Methode von LYSYJ und ZAREMBO². Man wägt 20 — 50 mg Substanz mit $\geq 0,05\%$ S auf Filterpapier, befestigt an einer Pt-Spirale und verbrennt in einem mit 25 ml 6%iger H_2O_2 -Lösung, 25 ml 6%igem Ammoniak und Sauerstoff gefüllten Jodzahlkolben. Nach beendeter Verbrennung schüttelt man einige Minuten kräftig, fügt 100 ml Wasser hinzu und kocht auf 10 — 15 ml ein, um überschüssiges H_2O_2 und NH_3 zu entfernen, kühlt, überführt in einen 100 ml-Meßkolben, spült mit zwei 10 ml-Anteilen Wasser und zwei 25 ml-Anteilen Alkohol, versetzt mit 10 ml $0,05$ m K-Phthalatpufferlösung von pH 4,0 und 300 mg Ba-Chloranilat, füllt auf 100 ml auf, schüttelt 10 min, zentrifugiert und mißt die Absorption der klaren Lösung gegen eine Blindprobe, die man aus 10 ml Pufferlösung, 50 ml Alkohol und 300 mg Ba-Chloranilat bereitet. Für $0,3$ — 10 mg-S-Proben wird die Absorption bei $530 m\mu$, für Proben geringeren Gehalts bei $332 m\mu$ gemessen.

¹ Microchem. J. **3**, 173—180 (1959). Food Machinery and Chem. Corp., Princeton, N. J. (USA). — ² LYSYJ, I., u. J. E. ZAREMBO: Analyt. Chemistry **30**, 428 (1958); vgl. diese Z. **166**, 49 (1959).
HILDEGARD PLUSKAL

Fluor. *Ein Schnellverfahren zur Mikrobestimmung in organischen Verbindungen* beschreiben R. N. ROGERS und S. K. YASUDA¹. Es kombiniert die Verbrennungsmethode nach W. SCHÖNIGER² mit der photometrischen Bestimmung nach R. R. RICKARD, F. L. BALL und W. W. HARRIS³, die auf der Ausbleichung der Rotfärbung einer Salicylsäure-Eisen(III)-Lösung durch Fluorid beruht. — *Arbeitsweise*. Man wägt von nichtflüchtigen Festsubstanzen $0,4$ — 20 mg (Differenzwägung) auf ein Stückchen Filterpapier; Flüssigkeiten und flüchtige Proben wägt man in Gelatinekapseln, die etwa 10 mg Saccharose enthalten; hygroskopische, empfindliche, aktive oder reaktionsfreudige Verbindungen schließlich überführt man im „Stickstoffkasten“ in die Kapseln. Die Proben werden sodann in Filterpapier eingewickelt und verbrannt. Als Absorptionsflüssigkeit dienen 5 — 10 ml Wasser. Sind nur C, H, O und F in der Substanz vorhanden, kann man auch die Reagenslösung direkt als Absorptionsflüssigkeit verwenden. Im 100 ml-Meßkolben fügt man zur Lösung mit vorzugsweise 50 — $400 \mu g$ Fluorid 15 ml Salicylatreagenslösung (siehe unten) und 2 ml $0,25$ n Salzsäure und füllt zur Marke auf. Der günstigste pH -Bereich ist $1,9$ — $2,1$.

Man mißt die Extinktion des Vergleichsansatzes gegen die Analysenlösung bei 530 m μ und entnimmt die Ergebnisse einer Eichkurve. Der Zeitbedarf ist 10–20 min. Die Werte sind befriedigend. — *Salicylatreagenslösung*. 13,515 g FeCl₃ · 6 H₂O werden in 50 ml entmineralisiertem Wasser gelöst, 10 g Salicylsäure und 25 ml konz. Salzsäure zugeben und auf 10 l verdünnt; der pH-Wert soll etwa 1,55 betragen.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 616–617 (1959). Univ. California, Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, N. M. (USA). — ² Mikrochim. Acta **1955**, 123; **1956**, 869; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956); **154**, 158 (1957). — ³ Analyt. Chemistry **23**, 919 (1951); vgl. diese Z. **138**, 69 (1953).
E. BANKMANN

Zur Mikrobestimmung von Fluor in hochfluorierten Organoverbindungen zersetzt R. D. STRAHM¹ in Weiterentwicklung der Arbeiten von BENKESER u. Mitarb.² die Substanzen mit metallischem Lithium in n-Propylamin. Diese Arbeitsweise ist wesentlich bequemer als die Zersetzung mit Natrium in flüssigem Ammoniak nach J. F. MILLER, H. HUNT und E. T. MCBEE³. Nach der Reduktion der Probe wird das n-Propylamin abdestilliert, das Fluorid mit Wasserdampf aus perchlorsaurer Lösung als Kieselfluorwasserstoffsäure angetrieben und im Destillat mit Thoriumnitrat und Alizarinsulfonsäure nach der Vorschrift von T. S. MA und J. GWIERTSMAN⁴ titriert. — *Ausführung*. Zu 20 ml n-Propylamin in einem 250 ml-Jodzahlkolben werden 0,4–0,5 g saubere Lithiumstückchen und die Probe mit insgesamt etwa 1,5 mg Fluor gegeben. Sodann wird 18–24 Std in einer Schüttelmaschine geschüttelt. Man dampft das Amin anschließend im Wasserbad ab und zersetzt danach das überschüssige Lithium mit etwas Methanol. Nach der Verdünnung mit fluorfreiem Wasser wird destilliert. Einen aliquoten Anteil des Destillats mit etwa 75 μ g Fluorid überführt man in ein Polyäthylengefaß, stellt den pH-Wert mit verd. Salzsäure auf 3,0 (Gesamtvolumen 70 ml) und titriert nach Vorschrift⁴ unter Berücksichtigung des Blindwerts. Die Ergebnisse mit *o*-Fluortoluol, 1,2-Dichlorhexafluorocyclopenten-1,3,5-Difluorbenzoesäure, Perfluorpropionsäure, Perfluortriäthylamin und Diäthylperfluorglutarat sind sehr befriedigend.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 615–616 (1959). Rohm & Haas Co., Huntsville, Ala. (USA). — ² BENKESER, R. A., G. SCHROLL u. D. M. SAUVE: J. Amer. chem. Soc. **77**, 3230, 3378 (1955). — ³ Analyt. Chemistry **19**, 148 (1947); vgl. diese Z. **135**, 439 (1952). — ⁴ Analyt. Chemistry **29**, 140 (1957); vgl. diese Z. **158**, 220 (1957).
E. BANKMANN

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Wasseruntersuchung. *Die Anwendung der photometrischen Zinkbestimmung mit Zincon (2-Carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfoformazylylbenzol) bei der Wasseranalyse in Gegenwart von Schwermetallen* beschreiben J. A. PLATTE und V. M. MARCY¹. — *Ausführung*. 10 ml der neutralen Probelösung (mit 0–50 μ g Zn) werden nacheinander unter Umschütteln mit 1,0 ml 1%iger Kaliumcyanidlösung, 5,0 ml Pufferlösung (213 ml 1 n NaOH + 600 ml H₂O + 37,3 g KCl + 31,0 g H₃BO₃ auf 1 l verdünnt, pH 9), 3,0 ml Zincon-Reagenslösung (0,130 g in 2 ml 1 n Natronlauge auf 100 ml verdünnt) sowie 3,0 ml 10%iger Chloralhydrat-Lösung versetzt und 2–5 min nach der letzten Lösungszugabe gegen einen Blindansatz in 10 mm Schichtdicke bei 620 nm gemessen. — Der pH-Wert der Meßlösung soll bei 9,0 $\pm$ 0,2 liegen. Die Einmeßkurve wird mit Zink-Testlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt von 5–120 μ g Zn/50 ml das Lambert-Beersche Gesetz. Die

Färbung ist etwa 2 Std konstant und nimmt dann allmählich durch Bildung des Cu-Zinckomplexes zu. Die Anwesenheit von $300 \mu\text{g Cu}$ und Co , $200 \mu\text{g Ni}$, $100 \mu\text{g CrIII}$, $90 \mu\text{g FeII}$, $70 \mu\text{g FeIII}$, $50 \mu\text{g Al}$ und $10 \mu\text{g Cd}$ stören die Bestimmung nicht. Den Einfluß von Mn kann man beseitigen, wenn nach der Zinckzugabe in die Blind- sowie Probelösung $0,5 \text{ g Natriumascorbat}$ gegeben werden und dann zur Demaskierung des Zinks erst die Chloralhydratlösung zugesetzt wird. Auch kann man den Einfluß nicht maskierbarer Färbungen und Trübungen ausschalten, wenn man einen gleichgroßen aliquoten Teil der Probelösung mit allen Lösungen, einschließlich Zinckreagens, versetzt und an Stelle von Chloralhydrat $3,0 \text{ ml Wasser}$ verwendet. Verschiedene Abwässer von galvanischen Betrieben wurden auf ihren Zinckgehalt untersucht. Der Analysenfehler bei der Bestimmung von $1 \mu\text{g Zn/ml}$ lag bei maximal $\pm 4\%$ und bei $0,1 \mu\text{g Zn/ml}$ bei maximal $\pm 10\%$. Die Methode läßt sich sicher ohne größere Schwierigkeiten auch auf die Untersuchung anderer Materialien anwenden.

¹ *Analyt. Chemistry* **31**, 1226–1228 (1959). Hagan Chem. & Controls, Int., Pittsburgh, Pa. (USA). H. POHL

Zur Bestimmung sehr geringer Sulfitablaugegehalte in See- und Flußwasser verbessern O. GOLDSCHMID und L. F. MARANVILLE¹ die *photometrische Nitrosoligninmethode* von I. A. PEARL und H. K. BENSON² durch die Verwendung einer Filterkombination, die nahezu monochromatisches Licht von etwa $430 \text{ m}\mu$, dem Absorptionsmaximum des Nitrosolignins gibt (Lumetron-Colorimeter 402-E, Lumetron-Filter M 420 + Wratten 2 A oder Corning Nr. 3389 + 5113). Damit wird die unerwünschte Extinktion des Nitritreagens eliminiert und sowohl die Empfindlichkeit als auch die Reproduzierbarkeit der Methode erhöht. Die Nitritreaktion ist allerdings nicht spezifisch für Lignin. Durch die Messung gegen zwei Blindlösungen, gegen eine unveränderte und eine alkalisch gestellte ($\sim \text{pH } 9$) Wasserprobe, kann man die Störung durch aus Rinden oder Holz ausgelaugte Substanzen wohl vermindern, aber nicht völlig ausschalten. Unterschiede in den Ergebnissen mit beiden Blindlösungen zeigen Störungen an. — *Arbeitsweise*. Je 150 ml einer klar abgesetzten Wasserprobe gibt man in 3 Bechergläser und pipettiert ins 1. Glas $3 \text{ ml } 10\%$ ige frische Natriumnitritlösung und $3 \text{ ml } 10\%$ ige Essigsäure und rührt um. Nach 15 min versetzt man mit $6 \text{ ml } 2 \text{ n Ammoniak}$ lösung und rührt wieder. Zum 2. Glas gibt man $3 \text{ ml } 10\%$ ige Essigsäure und $6 \text{ ml } 2 \text{ n Ammoniak}$, die 3. Probe bleibt unverändert. Dann mißt man Lösung 1 gegen Lösung 3 und noch einmal gegen Lösung 2 ($15 \text{ cm-Zylinderküvetten}$). Die Eichung erfolgt mit einer repräsentativen Sulfitablauge von exakt 10% Feststoffgehalt nach entsprechender Verdünnung (ppm). Der Reagentienblindwert wird gesondert bestimmt. Die Standardabweichung der Methode beträgt $\pm 5\%$ bei $1\text{--}5 \text{ ppm}$ Sulfitablauge. Die alkalische Lösung eines Rindenextrakts zeigt eine mit der Zeit zunehmende Extinktion. Dieses Verhalten ist an sich typisch für Polyphenolverbindungen mit Catechingruppierungen und ist wahrscheinlich auf o-Chinonbildung zurückzuführen. Neben den genannten Störreaktionen spielen Trübungen der Wasserproben eine wichtige Rolle. Die Filtration erniedrigt den Sulfitablaugegehalt, vermutlich durch Adsorption von Ligninsulfonaten am Filterpapier. In einer Tabelle sind die Analysenergebnisse von Wasser aus verschiedenen Creeks zusammengestellt.

¹ *Analyt. Chemistry* **31**, 370–374 (1959). Olympic Res. Div., Rayonier Inc., Shelton, Wash. (USA). — ² *Paper Trade J.* **111**, 235 (1940). E. BANKMANN

Für die *photometrische Bestimmung von Silicium in Messing* geben H. MÖHL und H. SCHLÄGER¹ folgende *Arbeitsweise* an: Man wägt in einen 250 ml -Polystyrolbecher 1 g Probegut ein und löst in 25 ml Salpetersäure (1:1) auf dem Wasserbad.

Die Lösung wird mit bidest. Wasser auf etwa 150 ml aufgefüllt und zur Entfernung von Kupfer und Blei elektrolysiert. Danach wird die Lösung in einen 500 ml-Meßkolben übergeführt, mit 25%iger Natronlauge neutralisiert und mit Salpetersäure sofort wieder schwach angesäuert und aufgefüllt. 50 ml der Lösung versetzt man in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml Ammoniummolybdatlösung (5%ig in 1:1 verd. Schwefelsäure), füllt nach genau 8 min auf und mißt sofort im Elko II mit dem Filter Hg 405 und der Quecksilberlampe in einer 1 cm-Küvette gegen Wasser. — Für Kupferlegierungen, die in Salpetersäure nicht vollständig löslich sind, wird folgendes Lösungsverfahren angegeben: Man gibt zuerst wie oben Salpetersäure zur Probe, verdünnt dann nach Abklingen der ersten Reaktion mit 20 ml Wasser und löst den in Salpetersäure unlöslichen Rückstand mit 1 Tr. 1:5 mit bidest. Wasser verdünnter Flußsäure. Die Genauigkeit der Ergebnisse wird durch diesen Zusatz nicht beeinflusst. — Das Lambert-Beersche Gesetz ist streng erfüllt. Die Genauigkeit der Methode ist an 87 Analysen verschiedener Legierungen und mit 19 verschiedenen Normspänen überprüft. Die Abweichung von den Ergebnissen naßchemischer Analysen beträgt $-0,004$ bis $+0,008\%$. Bei Gehalten über $0,5\%$ Si werden die Abweichungen größer.

¹ Metall **13**, 658—659 (1959). Metallwerke H. J. Fuchs, Dülken.

MARGOT ZIMMERMANN

Zur Antimonbestimmung in Bronzen beschreibt R. S. VOLODARSKAJA¹ zwei colorimetrische Schnellmethoden, von denen die eine auf der Bildung des gelben Antimonkomplexes mit Thioharnstoff, die andere auf der Bildung des ebenfalls gelben Antimonjodidkomplexes beruht. Die Farbe beider Komplexe folgt bei genügendem Reagensüberschuß dem Lambert-Beerschen Gesetz. Die empfindlichere Jodidmethode (Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-7}$ g/ml) gestattet die Anwendung kleinerer Einwaagen. — *Arbeitsweise. 1. Jodidmethode.* 0,1 g Bronze löst man in 5 ml Wasser und 10 ml konz. Schwefelsäure in der Wärme. Man verdünnt mit 50 ml Wasser und füllt mit 1:5 verd. Schwefelsäure auf 100 ml auf. 10 ml dieser Lösung gibt man in 30 ml 1:5 verd. Schwefelsäure, versetzt mit 10 ml 10%iger Thioharnstofflösung sowie 20 ml 10%iger KJ-Lösung und füllt wieder mit 1:5 verd. Schwefelsäure auf 100 ml auf. Nach 8—10 min colorimetriert man mit Violett- oder Blaufilter. Entsprechend werden Eichlösungen hergestellt und gleichzeitig gemessen. — *2. Thioharnstoffmethode.* 0,1 g Bronze löst man wie oben und erhitzt bis zum Erscheinen weißer Nebel. Man verdünnt vorsichtig mit 20 ml Wasser, gibt 60 ml 10%iger Thioharnstofflösung dazu und füllt mit 1:5 verd. Schwefelsäure auf 100 ml auf. Nach 5—7 min, jedoch nicht später als nach 20 min, colorimetriert man wie oben.

¹ Zavodskaja Laborat. **25**, 143—144 (1959) [Russisch].

H. NIESWAND

Die Bestimmung von Aluminium in Seltenen Erden kann nach JU. A. ČERNICHOV und B. M. DOBKINA¹ colorimetrisch erfolgen, wenn man das Al bei pH 5 mit Hydroxychinolin und Chloroform extrahiert. Ce^{IV} wird mit Hydroxylamin zu Ce^{III} reduziert, Fe, Cu und Ni werden als Diäthylthiocarbamate durch Extraktion entfernt. Der Einfluß von Th wird mit Kaliumbiphtalat beseitigt. Das Verfahren wurde zur Bestimmung von Al in Nd-Mg-Legierungen und Chloridschmelzen der Seltenen Erden angewendet. — *Analysengang.* 0,1 g der Legierung löst man zuerst in der Kälte und dann unter schwachem Erwärmen in 3 ml dest. Salzsäure. Chloridschmelzen löst man in Wasser und 0,5 ml Salzsäure. Man dampft langsam bis fast zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in der Wärme mit 10—12 ml Wasser und 3 Tr. Essigsäure auf und gibt 0,1 g Hydroxylaminhydrochlorid, sowie einige Milliliter Acetattpufferlösung dazu, so daß der pH-Wert der Lösung $\sim 4,5$.

beträgt. Dann gibt man 3–4 ml Chloroform und 0,5 ml 3%ige Natriumdiäthyl-dithiocarbaminatlösung dazu und extrahiert. Die Extraktion wiederholt man unter Zusatz von 0,2 ml der Carbaminatlösung. Die wäßrige Phase wäscht man mit 3 ml Chloroform (die Extraktion muß wiederholt werden, wenn dabei die Chloroformschicht noch gefärbt wird), versetzt mit 2 ml 2 m Natriumacetatlösung, (pH -Wert der Lösung ~ 5), sowie 2 ml 0,5%iger Hydroxychinolinlösung in Chloroform und extrahiert. Bei Gegenwart von Th gibt man noch 4–5 ml 0,2 m Kaliumbiphtalatlösung dazu. Man wiederholt die Extraktion mit 1 ml Hydroxychinolinlösung und bestimmt in der Chloroformlösung Al wie üblich visuell oder spektrophotometrisch bei 380–400 $m\mu$. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,01%.

¹ Zavodskaja Laborat. 25, 131–132 (1959) [Russisch]. Staatl. Wiss. Forsch.-Inst. f. Seltene Metalle (UdSSR). K. HERTZOG

Die komplexometrische Wismutbestimmung in Mehrstofflegierungen beschreiben A. I. ČERKESOV und A. S. MELNIKOVA¹. Es wird in salpetersaurer Lösung bei $pH \sim 1$ gegen *Hämatoxilin* oder *Gallein* titriert. Unter diesen Bedingungen stören nur Sn und größere Mengen Sb und Fe. Bei Sb- und Fe-Gehalten von über 15% müssen beide vorher abgetrennt werden, kleinere Mengen können mit NaF gebunden werden. Sn wird beim Lösen in Salpetersäure in β -Zinnsäure übergeführt. — *Analysengang*. 0,2–0,4 g der Legierung löst man unter Erwärmen in 10–15 ml 1:1 verd. Salpetersäure. Man füllt mit heißem Wasser auf 500 ml auf und nimmt nach gutem Durchmischen 10 ml der Suspension ab. Dazu gibt man 5 Tr. 1%ige alkoholische Hämatoxilinlösung und titriert mit 0,001 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Violett nach Schwachgelb. Man schüttelt 1–2 min stark durch, um das an der Zinnsäure absorbierte Bi zu desorbieren und titriert wieder bis zur bleibenden Gelbfärbung. Bei Sb-Gehalten von 4–15% gibt man 0,5 ml gesätt. NaF-Lösung zur Lösung. — Bei der Titration gegen *Gallein* gibt man 2 Tr. gesätt. alkoholischer Indicatorlösung zu und titriert bis zum Umschlag von Himbeerrot nach Goldgelb.

¹ Zavodskaja Laborat. 25, 140–141 (1959) [Russisch]. Techn. Inst. f. Fisch-industrie und -Wirtschaft, Astrachan (UdSSR). H. NIESWAND

Kleine Titanmengen in Zinnlegierungen können nach O. I. POPOVA¹ mit Chromotropsäure in konz. schwefelsaurer Lösung, auch in Gegenwart von Ta und Nb, bestimmt werden. — *Arbeitsweise*. 0,5–1,0 g der Legierung löst man durch Erwärmen in 10–15 ml konz. Schwefelsäure, kühlt ab, führt mit wenig konz. Schwefelsäure in einen 25 ml-Meßkolben über und versetzt mit 0,5 ml 1%iger, frisch hergestellter Chromotropsäurelösung. Man füllt mit konz. Schwefelsäure auf und colorimetriert. Der mittlere Fehler aus 9 Bestimmungen beträgt $\pm 9,1\%$.

¹ Zavodskaja Laborat. 25, 148 (1959) [Russisch]. Inst. f. Metallkeramik u. Speziallegierungen Akad. Wiss. Ukraine. H. NIESWAND

Die spektrophotometrische Bestimmung von Magnesium in Uran gründen N. N. KROT, A. P. SMIRNOV-AVERTIN und A. G. KOZLOV¹ auf die Messung der Farbintensität des Magnesiumkomplexes mit *Eriochromschwarz T*, dem die Zusammensetzung $[Mg(ES)_2]^{4+}$ (ES = Anion des Farbstoffes) zukommt. Die Methode erlaubt die Bestimmung von mehr als 0,005% Magnesium in Uran mit einem relativen Fehler von $\pm 3\%$. Die Bestimmung kann in salz-, salpeter-, schwefel- oder essigsaurem Medium durchgeführt werden. Phosphationen in nicht mehr als der 20fachen Menge vom Magnesiumgehalt stören nicht. — *Ausführung*. Das Volumen der nicht weniger als 5 μg Magnesium enthaltenden Lösung wird nach Neutralisierung der überschüssigen Säure auf 20–25 ml gebracht. Man versetzt mit 5 ml Acetattuffer

(380 ml 50%ige Natriumacetatlösung + 10 ml konz. Salzsäure im Liter), erwärmt auf 70–90° C und gibt langsam eine 10%ige Lösung von Hydroxychinolin in Aceton zu, um das Uran und etwa vorhandene Beimengungen (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , MoO_4^{2-} usw.) auszufällen. Zur Koagulation des Niederschlages wird kurz (3–5 min) zum Sieden gebracht, dann wird filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden in einem Scheidetrichter gesammelt und das überschüssige Oxin sowie die in der Lösung zurückgebliebenen Metallspuren mit fünf kleinen Portionen (10–15 ml) Chloroform extrahiert. Die wäßrige Phase wird zur Entfernung von Chloroformtröpfchen filtriert und mit Ammoniakpufferlösung (54 g Ammoniumchlorid + 500 ml 25%iges wäßriges Ammoniak im Liter) auf pH 9,8–10,6 gebracht. Die Lösung oder ein aliquoter Teil davon wird im 50 ml-Meßkolben mit 1 ml einer 0,1%igen Lösung von Eriochromschwarz T in redestilliertem Methanol versetzt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und die optische Dichte bei 550 nm gegen Wasser als Vergleichslösung gemessen. Zur Aufstellung der Eichkurve werden Lösungen von Magnesiumsulfat genommen, deren Konzentration so abgestuft ist, daß die zu messenden Proben 0,1–0,4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ enthalten. Für alle Operationen sollen Quarzgefäße und aus Quarz redestilliertes Wasser verwandt werden.

¹ Ž. anal. Chim. **14**, 352–355 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

LYDIA KILLER

Zur Bestimmung des Sauerstoffs in Titan führen W. R. HANSEN, M. W. MALLET und M. J. TRZECIAK¹ vergleichende Untersuchungen nach verschiedenen Heißextraktionsmethoden im Graphittiegel durch, insbesondere nach den Verfahren von D. I. WALTER² („Trockentiegelmethode“, Titanprobe wird zusammen mit dem doppelten Gewicht an Zinn geschmolzen) und von W. G. SIMLEY³ („Platinbadtechnik“, Einwerfen der Probe in geschmolzenes Platin, dem meist 8% Fe zugesetzt ist. Die Ergebnisse nach WALTER² werden als gut bestätigt; die Methode ist jedoch zeitraubend und zu teuer. Bei der Platinbadtechnik werden Unsicherheiten beobachtet, z. B. dadurch, daß eintropfendes Titan wegen des großen Dichteunterschiedes auf dem Bad schwimmt. Durch Umhüllung der Proben mit Platin vor der Eingabe in das Bad werden bessere Ergebnisse erzielt. Die Eingangsbadgröße ist dabei unwesentlich, wenn nur der Schmelzmittelzusatz (Pt) um die Probe groß genug ist. Folgerichtig werden die weiteren Versuche ohne Bad durchgeführt. Diese abgeänderte Technik wird als Platinaufschmelztechnik (Platinum-flux-technique) bezeichnet. Als Schmelzapparatur wird die von M. W. MALLET und C. B. GRIFFITH⁴ beschriebene Anordnung benutzt. Titanmuster von 0,25 g werden mit der 8fachen Gewichtsmenge Platindraht umwickelt und 30 min im Graphittiegel bei 1850° C extrahiert, nachdem vorher die Tiegelanordnung 1–1,5 Std bei 2350° C entgast wurde. Die Sauerstoffausbeute ist teilweise höher als bei der zum Vergleich herangezogenen Trockentiegelmethode.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1237–1241 (1959). Battelle Memorial Inst., Columbus, Ohio (USA). — ² Analyt. Chemistry **22**, 297 (1950); vgl. diese Z. **132**, 154 (1951). —

³ Analyt. Chemistry **27**, 1098 (1955); vgl. diese Z. **150**, 458 (1956). — ⁴ Trans. Amer. Soc. Metals **46**, 375 (1954).

S. ECKHARD

Die Bestimmung von Zirkonium in temperaturbeständigen Legierungen wird von K. L. CHENG¹ mit Hilfe der mit Xylenolorange erhaltenen Farbreaktion² durchgeführt. Ni, Co und andere Metalle werden durch kathodische Abscheidung abgetrennt. Dann fällt man Zr und Ti mit Natronlauge und bestimmt Zr nach Lösen dieses Niederschlages. Die Bestimmung wurde für 0,03–0,13% Zr mit gutem Erfolg durchgeführt. — *Arbeitsweise.* Man löst 1 g Legierung durch vorsichtiges Erwärmen mit 30 ml konz. Salzsäure und 10 ml konz. Salpetersäure, fügt 30 ml Schwefelsäure

(1:1) hinzu, erhitzt, raucht einige Minuten ab, kühlt und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Man trennt Ni, Co und andere Metalle an der Hg-Kathode mit 15 A ab, bis man einen negativen oder sehr schwachen Rhodanidnachweis für Mo erhält, fällt Zr und Ti durch Zugabe von 10 n Natronlauge, digeriert 15 min auf der heißen Platte, filtriert durch ein Whatman-Filter Nr. 42, wäscht 3 mal mit heißem Wasser, löst den Niederschlag auf dem Filter mit heißer 0,8 n Perchlorsäure in einen 250 ml-Meßkolben, kühlt, füllt mit 0,8 n Perchlorsäure auf und verwendet einen aliquoten Anteil für die Zr-Bestimmung mit Xylenorange².

¹ Talanta (London) **2**, 186—187 (1959). Kelsey-Hayes Comp., Utica, N.Y. (USA). — ² CHENG, K. L.: Talanta (London) **2**, 61 (1959); vgl. diese Z. **173**, 245 (1960).
HILDEGARD PLUSKAL

Eisen, Stahl. Über Erfahrungen mit direkt registrierenden Spektrographen im Eisenhüttenlaboratorium berichten A. PACK und B. ZISCHKA¹. Mit diesem Aufsatz beginnt der Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute eine Reihe von 12 Erfahrungsberichten aus deutschen Stahlwerken. Verff. verwendeten einen Einprismenquarzspektrographen mittlerer Dispersion (80 mm Prismenbasis, etwa 600 mm Brennweite, Spektrallänge von 2100—5000 Å: 225 mm [d. Ref.]), der mit einer lichtelektrischen Meßeinrichtung ausgerüstet und unter der Bezeichnung „Lichtelektrometer“ im Handel ist. Mit dem Gerät werden seit zwei Jahren Silicium und Mangan in Roh- und Mischereisen analysiert. — *Anregungsbedingungen.* Feussner-Funkenerzeuger, 12 kV_{eff.}, 3500 pF, 0,8 mH; gegossene Stäbchenprobe; Al-Gegenelektrode. Einzelheiten über Probenahme (Zeichnung der benutzten Kokille) und organisatorische Maßnahmen im Hüttenbetrieb werden mitgeteilt.

¹ Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 407—410 (1959). Maxhütte A.G., Sulzbach-Rosenberg. S. ECKHARD

Verbesserungen zur Vakuumheißextraktion im Kohleteigel für die Analyse der Gase im Stahl beschreiben K.-D. UNGER, K.-G. SCHMITZ, K. H. GERDOM und H. SCHENCK¹. Hauptmerkmale der entwickelten Apparatur sind: Mit Sicherheit erreichbare Dauerarbeitstemperaturen von mindestens 2000° C zum vollständigen Abbau auch der stabilsten Oxyde (Verff. arbeiten teilweise bei 2400° C), gute Regelbarkeit der Temperatur, die es erlaubt, auch eine fraktionierte Heißextraktion durchzuführen, geringer Leerwert als Vorbedingung für hohe Analysenempfindlichkeit, in den Einzelteilen gut austauschbare Hochtemperaturheizsysteme ohne Erhöhung der Kohlemasse im Ofen, Aufbau der Gesamtanlage an Metallstativen nach dem Baukastenprinzip (Verkürzung der Reparaturzeit), Anpassung an die hohen Temperaturen durch intensive direkte Wasserkühlung des Quarzrohres, dadurch keine Entglasung mehr und Verminderung der Sekundärreaktionen an den Metallbeschlägen, schnelle Abführung der Reaktionsgase aus dem Ofenraum. Vor- und Nachteile der direkten Wasserkühlung werden diskutiert. Verff. zeigen, daß aluminiumberuhigte Stahlproben bei 1700° C nicht vollständig extrahiert werden (die Schmelze erstarrt bläsig). Bei Extraktionstemperaturen über 1990° C treten dagegen keine Bläschen mehr auf. Die im „Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium“² vorgeschriebene Aufschlußtemperatur von 1650° C reicht also nicht aus, um die Tonerde mit Sicherheit abzubauen. Dafür sind Temperaturen zwischen 2000 und 2050° C erforderlich. Bei der Reduktion von Kalk ist die Lage ähnlich. Wegen Einzelheiten der Apparatur muß auf das Original verwiesen werden.

¹ Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 411—414 (1959). Techn. Hochschule Aachen. — ² Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium Bd. 2. Die Untersuchung der metallischen Stoffe, Düsseldorf 1941. S. ECKHARD

Über die Isolierung und Analyse von Einschlüssen in Stählen entwickeln M. F. LONGINOV und N. A. ERMANOVIČ¹ ein Verfahren, bei dem aus dem Anodenrückstand die Einschlüsse ohne chemische Behandlung von den Carbiden und untereinander abgetrennt und anschließend röntgenographisch und elektronenmikroskopisch untersucht werden können. Der durch Elektrolyse des Stahles erhaltene anodische Rückstand wird mit Hilfe eines elektromagnetischen Vibrators gut in Alkohol durchgeschüttelt (2–3 mal), wobei die ferromagnetischen Phasen am Vibratormagnet hängen bleiben. Die nichtmagnetischen Phasen läßt man absitzen. Zur weiteren Abtrennung spült man den Anodenrückstand durch ein Sieb mit 150–200 Maschen. Die Trennung der übrigen Einschlüsse von den Carbiden erfolgt in einem Zentrifugiergerät auf Grund des verschiedenen spezifischen Gewichtes der Teilchen. Die so erhaltenen Einschlüßfraktionen sind ziemlich rein, jedoch lassen sich fein dispergierte Phasen, wie z. B. einige Carbidenten auf diese Weise nicht trennen. Um letzteres zu vollbringen, muß man das zylindrische Stahlstück (10–15 mm Ø, 120–150 mm Länge) 80–100 Std lang bei 1150 bis 1250° C glühen. Die dabei entstandene dünne Oxydschicht auf der Probenoberfläche wird vor der anodischen Auflösung des Stahles weggeschliffen, und die Probe in 10%iger KOH-Lösung geätzt. Auf die beschriebene Weise wurden aus Stählen unter anderem folgende Einschlüsse isoliert und identifiziert: CuS, MnS, MgO, Al₂O₃, TiN, AlN, VN. Phasen von Spinelltypus (MgAl₂O₄, MgFe₂O₄) wurden nachgewiesen.

¹ Zavodskaja Laborat. 25, 571–573 (1959) [Russisch]. Metallurgisches Werk Zlatoustov. O. GAUTSCH

Die spektroskopische Bestimmung von Bor (0,001–0,01%) in Eisenlegierungen beschreiben L. S. EVLAŠIN und L. A. ZATUČNAJA¹. Die zur Borbestimmung von einigen Autoren empfohlenen Linien B I 2496,78, B I 2497,73 und B III 2066,41 Å erwiesen sich als ungeeignet. Dagegen fanden Verff. bei 2065,8 Å eine Linie des zweifach ionisierten Boratoms, welche sich sehr gut zur Borbestimmung eignet. Als Vergleichslinie dient Fe 2063,7 Å. Die Arbeitsbedingungen sind $C = 0,02 \mu\text{F}$, $L = 0$; hochempfindliche Photoplatten und 4 min Belichtung. Der mittlere quadratische Fehler beträgt im angegebenen Konzentrationsbereich $\pm 6\%$ und ist somit geringer als bei Auswertung der Schwärzung der Linie 2496,78 Å ($\pm 10\%$). Die von W. D. CETRONBLAT² empfohlene Linie 2066,41 Å konnte von Verff. in keinem Spektrum — selbst bei hohen Borkonzentrationen — nachgewiesen werden.

¹ Zavodskaja Laborat. 25, 580–581 (1959) [Russisch]. Kirov-Werk, Čeljabinsk, (UdSSR). — ² Zavodskaja Laborat. 17, Nr. 4 (1951). H. WUNDERLICH

Die gleichzeitige spektrographische Bestimmung von Kohlenstoff und Legierungselementen in Stahl beschreibt A. S. DEM'JANČUK¹. Verf. verwendet eine Magnesium-elektrode (Ø 1,6 mm) und einen hochfrequenten Wechselstrombogen². Die Spektren werden auf 2 verschiedenen Platten aufgenommen: außer einer Platte mit steiler Gradation wird eine Platte des Typs „Spektralnaja, Typ III“ zur Aufnahme der Kohlenstofflinien eingesetzt. Verf. hat so gleichzeitig Al, V, W, Co, Si, Mn, Cu, Mo, Ni, Ti, Cr und C bestimmt, wobei allerdings die Bestimmung geringer Al-Gehalte schwierig ist. Die Auswertung erfolgt nach der Drei-Standard-Methode und ergibt z. B. für Kohlenstoff einen maximalen Fehler von 3,5%, für Silicium von 4%.

¹ Zavodskaja Laborat. 25, 581–583 (1959) [Russisch]. Paton-Inst. f. Elektroschweißtechnik, Akad. Wiss. Ukr. SSR. — ² KUDELJA, E. S., u. A. S. DEM'JANČUK: Zavodskaja Laborat. 20, Nr. 5 (1954). H. WUNDERLICH

Zur Schnellbestimmung des Phosphorgehaltes von Stahl während der Erzeugung mit der Isotopenverdünnungsmethode verwendet J. FODOR¹ markierten Phosphor enthaltendes Eisen(III)-phosphat, Tricalciumphosphat, roten Phosphor usw. — Die ³²P enthaltende Substanz wird in die verschraubte Bohrung eines Stahlkeils in den 40 t Siemens-Martinofen gebracht, wo sich der Phosphor binnen 6 min gleichmäßig verteilt. Entnommene Proben werden in besonders ausgebildeten Kokillen rasch abgekühlt, und die Aktivität wird gemessen. Aus der Impulszahl kann der momentane Phosphorgehalt ermittelt werden. Soll die absolute Menge bestimmt werden, ist der Phosphorgehalt der ersten Probe mittels chemischer Analyse festzustellen. Aus dem zeitlichen Verlauf der Aktivität des Stahls und der Schlacke ergibt sich, daß der Phosphorgehalt während der Stahlerzeugung einen Mindestwert erreicht. Am Ende des Prozesses gibt die Schlacke dem Stahl Phosphor ab, wahrscheinlich wegen der höheren Temperatur, welche endotherme Reaktionen begünstigt. Das Verfahren ist für die Bestimmung größerer Phosphorgehalte der chemischen Schnellmethode gleichwertig, bei geringerem Phosphorgehalt genauer und binnen 5 min ausführbar.

¹ Acta chim. Acad. Sci. hung. 19, 13—21 (1959). Metallwerke Csepel, Budapest (Ungarn). J. PLANK

Den Ursachen der bekannten Minderbefunde an Schwefel nach der Verbrennungsmethode gehen J. W. FULTON und R. E. FRYXELL¹ nach, indem sie radioaktiven Schwefel-35 in Form von Eisensulfid mit schwefelarmem Eisenpulver mischen, verbrennen und die Absorptionslösung, die Spülflüssigkeit der einzelnen Teile des Verbrennungssystems und die Tiegel und Schlacken aufarbeiten und den radioaktiven Schwefel durch eine Bariumsulfatfällung abtrennen. Die Verbrennung erfolgt in vertikalen Röhrenöfen, die in Deutschland nicht gebräuchlich sind; eine Übertragung der Ergebnisse auf unsere Verhältnisse ist daher schwierig. Außerdem nehmen Verf. keinerlei Bezug auf bekannte ältere deutsche Arbeiten zum gleichen Problem (z. B. HOLTHAUS und SEUTHE). — *Ergebnisse.* Bei genügend hoher Temperatur (1550° C!) wird nur 1% des Schwefels in der Schlacke zurückgehalten; das Tiegelmateriale bindet keinen Schwefel. Ohne ausführliche Begründung wird der Induktionsheizung wegen der sichereren Verbrennung der Vorzug gegeben gegenüber der bei uns üblichen Widerstandsheizung. Die bedeutendsten Schwefelverluste entstehen durch Absorption an den Glaswänden zwischen Verbrennungsröhr und Absorptionsgefäß, besonders in dem allgemein benutzten Glaswollepfropfen, auf den Verf. daher ganz verzichten. Herabsetzung der Schwefelverluste wird durch schnelleren Sauerstoffstrom erreicht. Dieser erfordert aber den Übergang von der Kaliumjodat- zur Alkalititration, da die heißeren Gase zu störenden Nebenreaktionen mit dem Jodat führen. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 l/min ist die Weglänge bis zur Absorption nicht mehr sehr kritisch.

¹ Analyt. Chemistry 31, 401—405 (1959). General Electric Co., Pittsfield, Mass. (USA). S. ECKHARD

Die Bestimmung von Wolfram in hochlegierten Stählen führen G. LELIAERT, J. HOSTE und Z. ECKHAUT¹ mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse durch. Es wird bevorzugt ¹⁸⁷W gebildet, das mit $\tau_{1/2} = 24$ Std unter β -Emission zerfällt. Da der Absorptionsquerschnitt hochlegierter Stähle ziemlich groß sein kann, sind Vorsichtsmaßregeln nötig, wenn man Fehler durch Selbstabschirmungseffekte vermeiden will. Am besten eignet sich ein großer Neutronenfluß (Kernreaktoren mit $\geq 10^{11}$ n/cm² sec), da hier die Probe genügend klein sein kann und die Fehler vernachlässigt werden können. Ähnliche Halbwertszeiten wie ¹⁸⁷W besitzen ⁶⁴Cu (12,9 Std), ⁷⁶As (26,4 Std) und ⁹⁹Mo (68 Std). Wenn das Verhältnis von Cu, As und Mo zu W die Werte 0,2, 0,01 und 5 nicht übersteigt, ist der Wolframgehalt durch

Analyse der Zerfallskurven nach 15 Tagen zu erhalten. Bei größerem Verhältnis von Cu, As und Mo zu W sowie auch in wesentlich kürzerer Zeit erhält man das Ergebnis nach Abtrennen des Wolframs als Wolframsäure nach folgender *Arbeitsvorschrift*. Die bestrahlte Stahlprobe wird in 6 n Salzsäure gelöst. Am Ende der Reaktion wird tropfenweise konz. Salpetersäure zugefügt, danach 20 ml Perchlorsäure (D 1,67). Die Lösung, die den gelben Wolframsäureniederschlag enthält, wird auf einer Heizplatte erhitzt, bis HCl und HNO_3 vollständig entfernt sind. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 50 ml Wasser verdünnt und 2–5 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt, um die Wolframsäure als Peroxywolframat zu lösen. Es werden 3 ml 1%iger Wolframträger (als $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und 5 ml 1%ige Vanadinlösung (als Na_3VO_4) hinzugefügt. Letzteres vermindert die Molybdatadsorption am Wolframsäureniederschlag um einen beträchtlichen Wert, wie experimentell an Tracerversuchen gezeigt wurde. Die Lösung wird auf einer Heizplatte erhitzt und so durch Zersetzen des Peroxywolframats ein gleichmäßiger Niederschlag von Wolframsäure erreicht. Das Verschwinden der weinroten Farbe der Peroxyvanadinsäure dient als Indicator. Nach weiteren 15 min Erhitzen wird der Niederschlag auf feinporigem Filterpapier abfiltriert und mit 3%iger Salpetersäure gewaschen. Wolframsäure, die an der Becherwandung haftet, wird mit einigen Tropfen 5%iger Natronlauge und 30%iger Wasserstoffperoxydlösung gelöst. Das Filtrat wird in den ursprünglichen Becher zurückgebracht, und die Ausfällung nach Zugabe von weiteren 3 ml Wolframträgerlösung wiederholt. Dieses Verfahren sichert eine Wolframwiedergewinnung von 99,8%. Die Wolframsäure-Niederschläge werden zusammen mit dem Filterpapier entweder getrennt oder gemeinsam in einem „Tracerlab P-20 A well type Na(Tl)J γ -detector“ gezählt. — Alle Untersuchungen wurden an NBS-Stählen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Werten sorgfältiger chemischer Analyse.

¹ Talanta (London) **2**, 115–123 (1959). Univ. Genf (Belgien).

H. HAUG

Die Bestimmung sehr kleiner Kobaltgehalte in Eisen, Stahl, Erzen und Ferrolegierungen hat eine größere Gemeinschaftsarbeit mehrerer englischer analytischer Laboratorien (BISRA Methods of Analysis Committee)¹ zum Ziel. Es wurde versucht, das britische Standardverfahren der Kobaltbestimmung² durch Erhöhung der Einwaage und der Küvettenschichtdicke auf die Erfassung von Kobaltspuren auszudehnen. Bei diesem Verfahren wird die rötlichbraune Färbung des Kobaltnitroso R-Salzkomplexes direkt photometrisch ausgewertet, wobei die entsprechenden Komplexe des Eisens und der Begleitelemente mit Salpetersäure zersetzt werden. Bei Erhöhung der Einwaage gelang diese Zerstörung nicht mehr vollständig. Es wurde dann das Eisen mit Amylacetat extrahiert, Chrom als Chromylchlorid aus überchlorsaurer Lösung verflüchtigt und anschließend das Kobalt aus einer acetatgepufferten Lösung mit α -Nitroso- β -naphthol gefällt. Nach der Filtration wurde der organische Kobaltkomplex durch nasse Oxydation zerstört und die photometrische Bestimmung mit Nitroso R-Salz durchgeführt. Dabei traten Störungen auf, die durch nicht vollständig extrahiertes Eisen, durch unvollständige Kobaltfällung bei gleichzeitiger teilweiser Mitfällung von Kupfer und Nickel verursacht wurden. Diese Störungen wurden durch Einschaltung einer Zinkoxydfällung in den Analysengang beseitigt, durch die Eisen und Chrom vollständig, Kupfer und Vanadium zum größten Teil abgetrennt werden. Im Filtrat dieser Zinkoxydfällung wird nach Ansäuern mit Salzsäure und Zugabe von 5 mg Eisen als Trägersubstanz das Kobalt wieder mit α -Nitroso- β -naphthol ausgefällt, abfiltriert und zum Oxyd verglüht. Die Oxyde werden in Säure gelöst; die photometrische Bestimmung des Kobalts erfolgt dann wie bisher mit Nitroso R-Salz. Hinsichtlich der großen Zahl der mitgeteilten Beleganalysen und der zahlreichen

analytischen Hinweise, insbesondere für das Arbeiten mit Ferrolegierungen, muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

¹ J. Iron Steel Inst. **191**, 236—240 (1959). — ² British Standard 1121, Part 30, 1954. S. ECKHARD

Die Bestimmung von Nickel, Kobalt, Eisen und Zink in Ferriten wird von D. H. WILKINS¹ durch Trennung mit Hilfe eines stark basischen Anionenaustauschers und nachfolgende Rücktitration von ÄDTA mit Cu-Lösung durchgeführt. Die Trennung erfolgt quantitativ. — *Arbeitsweise.* Für die Trennung verwendet man eine Säule von 1 cm innerem Durchmesser und 50 cm Länge, die mit 28 g stark basischem Anionenaustauscher (100—150 mesh) beschickt ist. Man löst 1 g Probe in 20 ml 9 n Salzsäure, fügt 0,5 ml Perhydrol hinzu, um Eisen vollständig in der 3wertigen Stufe zu halten, und läßt die Lösung durch die mit 9 n Salzsäure beschickte Austauscherkolonne laufen. Man eluiert Ni mit 80 ml 9 n Salzsäure, Co mit 75 ml 4 n Salzsäure, Fe mit 100 ml 0,5 n Salzsäure und Zn mit 100 ml 3 n Salpetersäure, dampft jede Fraktion auf 5—10 ml ein und verwendet einen passenden Anteil jeder Fraktion für die ÄDTA-Bestimmung, die für alle 4 Elemente in gleicher Weise erfolgt. Man versetzt die Lösung mit 5—10 ml überschüssiger ÄDTA-Lösung und 10 ml Acetatt-pufferlösung von pH 4,8 und titriert den Überschuß an ÄDTA mit Cu-Lösung unter Verwendung von PAN als Indicator zurück.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 271—273 (1959). Gener. Electr. Res. Lab., Schenectady, N.Y. (USA). HILDEGARD PLUSKAL

Zur Thoriumbestimmung in Erzen wie Monazit, Thorit, Fergusonit, Schwarzsand u. a. beschreiben D. A. EVEREST und J. V. MARTIN¹ eine schnelle Methode, die auf der Extraktion des Thoriums aus salpetersaurer Lösung mit Tributylphosphat-Isobutylmethylketon und der anschließenden Photometrierung des wäßrigen Rückextrakts nach der Reaktion mit APANS [1-(*o*-Arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure] beruht. Das erheblich störende Zirkonium wird vor der Extraktion durch Zugabe von Mesoweinsäure völlig maskiert. — *Arbeitsweise.* 1 g Erzprobe wird mit 10 g Kaliumhydroxyd im Nickeltiegel 1 Std aufgeschlossen, die Schmelze mit verd. und konz. Salpetersäure sowie Wasser in ein Becherglas übergeführt (die Lösung soll jetzt 25%ig an HNO₃ sein) und unter Zusetzen von 1 Tr. 25%iger Flußsäure zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt man mit Ammoniak (D 0,88) im geringen Überschuß die Hydroxyde aus, filtriert und löst den Niederschlag unter Kochen in soviel 15%iger Salpetersäure, daß ein 10 ml-Anteil 0,8—1,6 mg ThO₂ enthält. 19 g Aluminiumnitratnonahydrat und 0,2 g Mesoweinsäure werden in 10 ml der Probelösung unter Erwärmen im Schüttelgefäß (60 bis 70 ml) gelöst, aus einer Bürette 20 ml Extraktionsgemisch (1 Teil Tri-*n*-butylphosphat, mit 1%iger Sodalösung und anschließend mit Wasser gewaschen und 9 Teile redestilliertes Isobutylmethylketon) zugesetzt und 1 min kräftig geschüttelt. Nach einstündiger Phasentrennung entnimmt man mit einer Pipette 10 ml der organischen Schicht und reextrahiert nacheinander mit 20, 20 und 10 ml Wasser, vereinigt die wäßrigen Phasen, versetzt mit 2 ml konz. Salzsäure, 5 ml wäßriger, 0,2%iger APANS-Lösung (Na-Salz) und 20 ml Alkohol und füllt zur Marke (100 ml) auf. Nach 45 min mißt man bei 550 m μ (Unicam SP 500) gegen Blindansatz und gegen eine gleichzeitig mitverarbeitete Standardthoriumlösung von 1,2 mg Thoriumdioxid. Bei der Th-Bestimmung in Thoriten wird das Verfahren insofern abgeändert, als die salpetersaure Lösung des Hydroxydniederschlages zur Trockne abgedampft wird und zum Unlöslichmachen der Kieselsäure mit 10—15 ml 60%iger Perchlorsäure abgeraucht wird. Dann nimmt man wieder in 15%iger Salpetersäure auf und fährt fort wie beschrieben; lediglich die Mesoweinsäure wird nun als 20%ige wäßrige Lösung (1 ml) in der Kälte zugesetzt. — Die Eichkurve verläuft

nicht völlig geradlinig und ist nicht exakt reproduzierbar. Der günstigste Meßbereich ist 0,4–0,8 mg $\text{ThO}_2/100$ ml; hier beträgt die Abweichung vom Beerschen Gesetz etwa 1%. Außerdem mißt man jeweils gleichzeitig gegen Thoriumstandardlösungen (Doppelansatz) mit 1,2 mg ThO_2 . Der störende Einfluß von je 20 mg Ce^{3+} , Ce^{4+} , Co, Cu, Fe^{3+} , La, Ni, Pb, UO_2 (5 mg U), Y, Zn, Zr, Sulfat (100 mg), Phosphat und Borat (10 mg B) ist außer beim Fe^{3+} unerheblich. Die mit verschiedenen Erzen erhaltenen Werte werden denen nach anderen Methoden gegenübergestellt; die Übereinstimmung ist gut. Erze mit einem ThO_2 -Gehalt unter 1% wurden nicht untersucht.

¹ Analyst 84, 312–317 (1959). Nat. Chem. Lab., Teddington, Middlesex (England).
E. BANKMANN

Zur raschen und störungsfreien photometrischen Bestimmung kleiner Uran-gehalte (0 bis $> 4\%$ U_3O_8) in beliebigen *mineralischen Rohstoffen* gibt P. BLANQUET¹ folgende *Arbeitsvorschrift* an: $250 \pm 0,2$ mg des gesiebten Probematerials (50 μ) werden in einem 50 ml-Pyrex-Becherglas nach Zusatz von 1 ml konz. Schwefelsäure und 0,5 ml konz. Perchlorsäure auf dem Sandbad solange erhitzt, bis keine Säurenebel mehr entweichen. Das Abrauchen wird mit je 0,5 ml Schwefelsäure und Perchlorsäure wiederholt. Den Rückstand schmelzt man in der freien Flamme mit $2,00 \pm 0,10$ g Kaliumhydrogensulfat und nimmt den Schmelzkuchen unter vorsichtigem Erwärmen mit 5 ml 5% Äthanol enthaltendem Wasser und mit 5 ml einer Lösung auf, die in 2 l 300 ml konz. Eisen(III)-chloridlösung (D 1,46), 15 ml 85%ige Phosphorsäure und 500 ml konz. Perchlorsäure enthält. Anschließend gibt man vorsichtig 25 ± 1 ml Sodalösung (150 g $\text{Na}_2\text{CO}_3/1$) zu und erwärmt während 15 min nahezu bis zum Sieden. Die Flüssigkeit wird mitsamt dem ausgeflockten Niederschlag in einem 50 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke verdünnt und filtriert. 5 ml des Filtrates versetzt man in einem 25 ml-Meßkolben mit $1,00 \pm 0,05$ ml einer Lösung von 500 g Weinsäure/l und verdünnt unmittelbar nach dem Durchmischen mit der Reagenslösung (2 g Dibenzoylmethan + 12,5 g Äthylendiamintetraessigsäure + 500 ml reines, farbloses Pyridin im Liter) bis zur Marke. Nach $\frac{1}{2}$ Std photometriert man bei 415 nm gegen eine in gleicher Weise behandelte Uran-Standardprobe. Diese stellt man nach obiger Vorschrift her; die Uranlösung, die man durch Auflösen von 250 mg U_3O_8 in 10 ml konz. Perchlorsäure und Verdünnen zu 1 l erhält, gibt man vor der Fällung mit Sodalösung zu. Bei *Urangehalten zwischen 0,05 und 2,5%* U_3O_8 wird die Lösung je nach dem Urangehalt mit einer Blindlösung auf das 2–5fache verdünnt. Bei *Urangehalten zwischen 2,5 und 4%* U_3O_8 verdünnt man das sodaalkalische Filtrat von der Eisen(III)-hydroxydfällung mit dem entsprechenden Filtrat des ausreichend dimensionierten Blindversuches auf das 10–20fache und verfährt weiter wie oben beschrieben. *Urangehalte über 4%* U_3O_8 erfordern beim Schmelzaufschluß 5 g Kaliumhydrogensulfat; die Schmelze wird mit 25 ml 5%igem Äthanol und 50 ml der oben beschriebenen Eisen(III)-chloridlösung aufgenommen, in einem 500 ml-Meßkolben mit 250 ml Sodalösung versetzt und 15 min lang nahezu bis zum Sieden erhitzt. Weiter verfährt man wie oben beschrieben. Der *Uran-Standard* wird in entsprechender Weise hergestellt, jedoch verwendet man 5 ml einer Uran-Lösung, die durch Auflösen von 1,25 g U_3O_8 in 10 ml Perchlorsäure und Verdünnen zu 500 ml erhalten wurde. — Bei der beschriebenen Arbeitsweise werden störende Fluoridionen durch den Säureaufschluß entfernt; die Pyrosulfatschmelze schließt säureresistente Substanzen (Ta, Nb-Erze) auf. Etwa vorhandenes Chromat wird durch Äthanol reduziert und als Chrom(III)-ion mit der Mehrzahl der übrigen Metallkationen und mit Phosphationen und Arsenationen durch die Sodafällung entfernt, bei welcher Uran als Carbonatkomplex gelöst und ohne merkliche Adsorptionsverluste im Filtrat

bleibt. Im gleichen Arbeitsgang wird die Hauptmenge des vom Aufschluß herührenden Kaliums als Perchlorat entfernt, so daß es bei genügend raschem Arbeiten nicht zur Ausscheidung von Kaliumhydrogentartrat kommt. Die Weinsäure dient zusammen mit Pyridin als Puffer (p_H 6); Pyridin vermittelt zugleich die Löslichkeit des Reagenses. Etwa im Filtrat verbliebene Metallkationen werden durch die Weinsäure und ÄDTA maskiert, ohne daß die Komplexbildung von Uran mit Dibenzoylmethan (1:1-Komplex) darunter leidet. Die Meßwellenlänge (415 nm) entspricht nicht dem Absorptionsmaximum, sondern der langwelligen Flanke des Absorptionsbandes; hier ist die Absorption des Reagenses und diejenige etwa vorhandener anderer Metallchelate mit Dibenzoylmethan wesentlich geringer als im Maximum bei 400 nm. Man muß jedoch, um scheinbare Abweichungen vom Beersehen Gesetz zu vermeiden, mit kleiner spektraler Bandbreite messen.

¹ Chim. analytique **41**, 247—252 (1959). Lab. Soc. Minerais et Métaux, Paris (Frankreich).
H. HARTKAMP

Zur Analyse von armen Uranerzen durch Ionenaustausch mit anschließender colorimetrischer Bestimmung des Urans mit *Dibenzoylmethan* machen H. J. SEIM, R. J. MORRIS und R. G. PASTORINO¹ ergänzende Angaben zu einer früheren Arbeit². Aufschluß der Erze und Austauschertrennung sind früher beschrieben. Schwierigkeiten entstehen bei Anwesenheit von mehr als 100 mg Thorium und von Calciumphosphat. In diesen Fällen wird die Aufbereitungslösung des Erzes mit Salzsäure abgeraucht. Die Lösung des Rückstandes in 50 ml 10 m Salzsäure wird auf die Säule gebracht, die den Anionenaustauscher in Cl-Form enthält (am besten Amberlite IRA-400 oder Duolite A-101, 40—60 mesh). Nachdem die Säule mit 50 ml 10 m Salzsäure gewaschen ist, eluiert man mit 100 ml heißer, 10%iger Salzsäure, die man 10 min lang einwirken läßt und dann mit Luft ausbläst. Nach Zusatz von 5 ml 9 m Schwefelsäure raucht man ab, fügt nach dem Abkühlen 100 ml Wasser zu und kocht bis zur Lösung des Abrauchrückstandes. Nachdem der p_H -Wert auf 1,2 eingestellt ist, behandelt man die Probe mit 10—30 ml 6%iger schwefliger Säure und wiederholt den Austauschvorgang. In 10 n Salzsäure werden nämlich weder Thorium, noch Calcium und Phosphorsäure vom Anionenaustauscher gebunden. Andererseits kann aber Eisen stören. Für diesen Fall, wenn mehr als 200 mg vorhanden sind, müssen mehr als 5 ml Austauscher verwendet werden. Das Verfahren kann bis herab zu 0,0001% Uran angewendet werden. — Da das Uran von dem Austauscher mit Perchlorsäure eluiert wird, muß diese zur colorimetrischen Bestimmung entfernt werden, indem man das Eluat zuerst auf einer Asbestplatte bei 250—300°C fast zur Trockne verdampft und dann bei derselben Temperatur in einem Ofen 10—20 min lang erhitzt. Höhere Temperaturen müssen vermieden werden, um nicht unlösliche Uranverbindungen zu erhalten, die den Wert an Uran herabsetzen. Die Wände des Becherglases werden mit 10 ml Wasser gründlich abgespült, dann werden 25 ml 95%iges Äthanol zugesetzt. Nach Zugabe von 1 ml 1%iger Lösung von Dibenzoylmethan in 95%igem Äthanol wird der p_H -Wert durch 0,005 m Natronlauge oder Schwefelsäure auf 7—7,5 eingestellt. Diese Lösung wird in einem 50 ml-Meßkolben mit 95%igem Äthanol aufgefüllt, filtriert und bei 400 m μ gemessen. Die Blindlösung wird aus 1 ml 1%iger Dibenzoylmethanolösung mit 50 ml 80%igem Äthanol bereitet.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 957—958 (1959). Univ. Reno, Nev. (USA). — ² SEIM, H. J., R. J. MORRIS u. D. W. FREW: Analyt. Chemistry **29**, 443 (1957); vgl. diese Z. **158**, 381 (1957).
R. KLEMENT

Die Bestimmung von Silber in Bleiglanz und Zinkblende durch Aktivierungsanalyse beschreiben D. F. C. MORRIS und R. A. KILLICK¹. 0,3 g-Proben des gepulverten Minerals werden im Harwell Reaktor BEPO 2—3 Tage lang mit 10^{12}

Neutronen/cm²/sec bestrahlt. Es wird die Aktivität von ^{110m}Ag-¹¹⁰Ag mit einer Halbwertszeit von 253 Tagen gemessen, wobei etwa entstehendes ^{110m}Ag aus ¹¹⁰Cd bzw. aus ¹¹³In vernachlässigt werden kann. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt dabei bei $5 \cdot 10^{-9}$ g ^{110m}Ag-¹¹⁰Ag. — *Ausführung.* Zu einer bestrahlten Probe fügt man 2 ml Standard Ag-Träger (10 mg Ag/ml) und 2 ml TlI-Träger (10 mg Tl/ml), löst in 4 ml konz. Salpetersäure, kocht mit weiteren 5 ml konz. Salpetersäure 10 min lang und verdünnt auf 40 ml. Man tropft zur Koagulation des Silberchloridniederschlags Manoxol OT-Lösung und 6 n Salzsäure unter Erhitzen zu. Den Niederschlag wäscht man 3 mal mit 10 ml kochendem Wasser, löst in 2 ml konz. Ammoniak, verdünnt auf 20 ml, fügt 1 ml Fe^{III}-Träger (10 mg Fe/ml) zu und fällt aus der überstehenden Lösung mit 1 ml gesätt. Ammoniumsulfidlösung das Silbersulfid aus. Den Niederschlag erhitzt man mit 1 ml konz. Salpetersäure und wiederholt die Fällung. Die Lösung des Silbersulfids in 1 ml konz. Salpetersäure wird mit 6 n Natronlauge alkalisch gemacht, das ausgeschiedene Silberoxyd in konz. Schwefelsäure gelöst und zur Trockne eingedampft. Nach Aufnehmen mit 20 ml dest. Wasser fügt man 1 ml gesätt. Kaliumjodatlösung zu, löst das Silberjodat in konz. Ammoniak, fällt wieder mit konz. Schwefelsäure und wäscht den Niederschlag mit 5 ml 95%igem Äthylalkohol und zählt das Jodat im Endfenster-Geiger-Müller-Zähler. Die chemische Ausbeute beträgt ungefähr 50%. Im Bleiglanz wurden 0,104–0,110% Silber, in der Zinkblende durchschnittlich 0,00075% Ag gefunden.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 587–594 (1959). Brunel College Technol., London (England).
LISELOTT JOHANNSEN

Die Trennung des Mangans von Erdalkalimetallen und Magnesium führen P. POVONRA und Z. ŠULCEK¹ am *Kationenaustauscher* dadurch aus, daß die gebundenen Ionen durch ÄDTA bei bestimmten pH-Werten chromatographisch eluiert werden. — *Vorschrift.* Amberlite IR-120 (0,15–0,25 mm) in Na-Form wird in Säulen von 20 cm Höhe und 0,86 cm² Querschnitt verwendet. *Silicate, Carbonate* oder andere *mineralische Rohstoffe* werden zweckentsprechend aufgearbeitet, *Silicate* am besten mit Flußsäure, *Wolframite* mit konz. Salzsäure. Die Wolframsäure wird durch Zugabe von konz. Salpetersäure abgeschieden und die Salpetersäure durch mehrmaliges Abrauchen mit Salzsäure beseitigt. Aliquote Teile der im Meßkolben aufgefüllten Lösung werden auf dem Wasser- und Sandbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 3 g Citronensäure und 100 ml Wasser aufgenommen, und in dieser Lösung wird mittels Natronlauge elektrometrisch der pH-Wert 3,3–4,0 eingestellt. Nachdem das Volumen der Lösung auf 150 ml ergänzt ist, läßt man die Lösung mit 2–3 ml/min durch den Austauscher laufen, den man 3 mal mit je 13 und 1 mal mit 50 ml Wasser wäscht. Alle Durchläufe werden verworfen. Auf die Säule werden nun 15 ml 0,5 m Acetatpuffer (pH 4,6) gebracht, und das Mangan wird mit etwa 50 ml einer Mischung aus gleichen Teilen 0,05 m ÄDTA-Lösung und 0,5 m Acetatpuffer (pH 4,6) eluiert. Man wäscht mit 100 ml Wasser nach. Dann werden in ähnlicher Weise Calcium und Magnesium durch eine Mischung der ÄDTA-Lösung mit Boratpuffer (pH etwa 11) eluiert. Die beiden Eluate werden neutralisiert und nach Zugabe Schwarzenbachschen Puffers wird der ÄDTA-Überschuß mit 0,05 m Zinksalzlösung zurücktitriert. Das gebundene ÄDTA entspricht im ersten Falle dem Mangan, im zweiten der Summe der alkalischen Erden. Aus der Lösung der Chelate dieser Metalle wird Calcium bei pH 4,5–5 als Oxalat abgeschieden und komplexometrisch bestimmt. Das Verfahren liefert recht gute Werte. Ammoniumsalze und mehr als 1,5 g Natriumionen dürfen nicht anwesend sein.

¹ Collect. czechoslov. chem. Commun. **7**, 2398–2404 (1959). Zentralinst. Geol., Prag (ČSR).
R. KLEMENT

Für die gravimetrische Bestimmung von Kalium in Gläsern und Silicaten verwendet H. F. YANKOV¹ die Fällung als Tetraphenylborat und gibt dafür eine ausführliche *Arbeitsvorschrift*. Zum Aufschluß versetzt man die Einwaage, die 1–10 mg K enthalten soll, mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure, fügt anschließend 5 ml 70%ige Perchlorsäure und einen Überschuß an 49%iger Flußsäure hinzu und dampft im Platintiegel zur Trockne ein. Bei Gläsern gibt man noch 1 mal, bei Substanzen mit hohem Al-Gehalt und Bleigläsern noch 2–3 mal je 2–3 ml Perchlorsäure hinzu, bringt wieder zur Trockne und nimmt mit einigen Millilitern Wasser auf. — Zur Kaliumbestimmung säuert man die Lösung mit so viel konz. Salzsäure an, daß zum Schluß etwa 0,5 ml konz. Salzsäure je 50 ml Lösung vorliegen, verdünnt nach einigen Minuten auf 10–20 ml, fällt unter Rühren mit 0,6%iger Natriumtetraphenylboratlösung (1,5 ml/mg K; siehe unten), gibt einen solchen Überschuß hinzu, daß 0,1 g in 50 ml Lösung sind und läßt unter gelegentlichem Umrühren 15 min stehen. Man filtriert durch einen Glasfaltertiegel, wäscht den Niederschlag mit 1 ml Wasser und 3–4 mal mit je 4 ml gesättigter Kaliumtetraphenylboratlösung, trocknet 20–30 min bei 120–130° C und wägt. Den Niederschlag löst man in Aceton, wäscht mit Aceton und wägt dann den leeren Tiegel zurück. — Das *Fällungsreagens* erhält man durch Auflösen von 0,6 g Natriumtetraphenylborat in etwa 80 ml Wasser. Man gibt 0,2 g frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Aluminiumhydroxyd hinzu, schüttelt 1 min, filtriert, stellt mit reiner Natronlauge pH 8 ein und verdünnt auf 100 ml.

¹ Chemist-Analyst 48, 38–39 (1959). Emhart Glass Testing Labs., Bloomfield, Conn. (USA).
G. DENK

Zur Bestimmung von Magnesium und Calcium in sehr reiner Titanschlacke wird nach der von K. NAKA und H. IWAMATSU¹ angegebenen Arbeitsweise die Probe mit Alkali aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser gelöst und Titan nach Zugabe von Natriumthiosulfat durch Kochen quantitativ gefällt. In einem aliquoten Teil des Filtrats wird die Summe Ca + Mg bei pH 10 nach Zusatz von Kaliumcyanid mit 0,01 m ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T bestimmt, nachdem zuvor Verunreinigungen an Mangan und Eisen mit Brom-Ammoniaklösung entfernt worden sind. Ein zweiter aliquoter Anteil wird ebenso von Verunreinigungen befreit, zur Zerstörung des Ammoniumchlorids mit 15 ml 20%iger Natronlauge behandelt und anschließend mit Salzsäure neutralisiert. Nach Zusatz von 10 ml 20%iger Natriumthiosulfatlösung bringt man mit 7 n Natronlauge auf pH 13 und titriert das Calcium mit 0,01 m ÄDTA-Lösung und Dotite NN als Indicator. Der Magnesiumgehalt ergibt sich aus der Differenz. Der Zeitbedarf ist 230 min/Probe, die Standardabweichungen betragen $\pm 0,054\%$ (MgO) und $\pm 0,032\%$ (CaO).

¹ Jap. Analyst 8, 225–231 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Osaka Titanium Co., Ltd. (Japan).
E. BANKMANN

Die spektrographische Analyse von Vanadium in Alkalichlorid-Salzsolen beschreiben W. L. BAGGETT und H. P. HUYCK¹. Es können noch 2–25 $\mu\text{g V}$ in 1000 g bestimmt werden. Vanadium wird als Oxinat mit Chloroform extrahiert und im Wechselstrombogen an mit Natriumcarbonat überzogenen Graphitelektroden analysiert. Als innerer Standard wird Molybdän verwendet. — *Arbeitsweise. Vorbereitung der Elektroden.* Die Elektroden sind Graphitstäbe von etwa 2 cm Länge und 0,6 cm Durchmesser. Auf die Spitze bringt man 1 Tr. 20%ige Natronlauge und trocknet 30 min bei 100° C in einem mit Gasflamme beheizten Ofen (durch die Gasflamme entsteht die notwendige CO₂-Atmosphäre). Man läßt die Elektroden 4–5 min abkühlen und gibt dann 2 Tr. der chloroformigen Probelösung auf. Dabei darf weder der Bezug abplatzen (dann sind die Elektroden noch zu heiß)

noch die Lösung herunterlaufen (Elektroden zu kalt.) — *Vorbehandlung der Probe.* 500 g der Sole stellt man mit Hilfe einer Glaselektrode mit verd. Salzsäure (1:1) auf pH 2 ein, dampft im Luftstrom 30 min ein, fügt 1 ml Molybdänlösung (0,03 mg/ml) zu und bringt jetzt den pH -Wert mit 4%iger Natronlauge oder/und Salzsäure (1:1) auf 5 (Glaselektrode). Dann werden 2,5 ml 20%ige Natriumacetatlösung und 2 ml 4%ige 8-Hydroxychinolinlösung zugegeben. In einem 2 l-Schütteltrichter schüttelt man 4 oder 5 mal mit je 15 ml Chloroform aus. Beide Phasen sollen danach farblos sein. Die vereinigten Extrakte werden zur Trockne gebracht, mit drei oder vier 2 ml-Anteilen Chloroform in ein graduiertes Reagensglas übergeführt und genau auf 2 ml eingestellt. Man bereitet 2 Elektroden wie beschrieben vor und gibt die Probelösung auf. Dann wird bei einem Elektrodenabstand von 1 mm, Spaltbreite 30 μ , 15 sec Vorbrennzeit bei 2,5 A und 4600 V eine Eastman Process 33-Photoplatte 60 sec bei 5 A und 2300 V belichtet. Die Platte wird 5 min in D 19-Entwickler bei 20° C entwickelt und anschließend densitometrisch ausgewertet. Die Analysenlinien sind V 3183,98 Å und Mo 3208,83 Å. Die Standardabweichung beträgt 0,7 μ g.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1320—1322 (1959). Pennsalt Chem. Corp., Calvert City, Ky. (USA).
MARGOT ZIMMERMANN

Eine Beschreibung der Analyse von ⁶⁰Co-Spurenaktivitäten in Hanford-Abfall-Lösungen geben H. R. HELMHOLZ und R. A. SCHNEIDER¹. Das Kobalt liegt in den Abfällen als stabiler Co^{III}-Ammin- bzw. Co^{III}-Cyan-Komplex vor und wird als Gemisch aus unlöslichem Co^{II}- und Fe^{II}-Kobalt(III)-cyanid ausgefällt und dann durch γ -Koinzidenzzählung bestimmt. Die Aktivität von ⁶⁰Co beträgt $1 \cdot 10^{-6}$ bis $4 \cdot 10^{-2}$ μ c/ml, die Lösungen enthalten $1 \cdot 10^{-13}$ bis $1 \cdot 10^{-9}$ m ⁶⁰Co. — *Ausführung.* Zu 25 ml Abfalllösung fügt man 12 Tr. einer Aquopentamminkobalt(III)-nitratlösung (siehe unten) oder einer [Co(NH₃)₆](NO₃)₃-Lösung als Indicator hinzu, gibt 8 Tr. 50%ige Natronlauge und 8 Tr. 5,0 m Hydroxylaminhydrochloridlösung zu, erhitzt 30 min auf 80—85° C und versetzt nach dem Abkühlen mit 3 ml konz. Salpetersäure und nach nochmaligem Erhitzen und Abkühlen mit 10 Tr. 0,5 m Kaliumkobalt(III)-cyanidlösung. Nach 5 min wird 5 min zentrifugiert und mit 10 Tr. 1,0 m Eisen(II)-sulfatlösung das ⁶⁰Co gefällt. Den Niederschlag raucht man sodann unter Zugabe von 10 ml Wasser und 8 Tr. 1,0 m Eisen(II)-sulfatlösung mit 6 ml konz. Schwefelsäure 5 min ab, fügt 20 ml Wasser und zur Abtrennung von Ruthenium 2 g Kaliumperjodat hinzu und erhitzt bis keine Joddämpfe mehr entweichen und alles Co in der 2wertigen Form vorliegt. Darauf verdünnt man mit 15 ml Wasser, kocht noch einmal aus, neutralisiert und versetzt die Lösung mit einem Überschuß an konz. Ammoniak. Die Lösung wird zentrifugiert und dekantiert, der Eisenhydroxyniederschlag in wenig konz. Salpetersäure gelöst, mit 3 Tr. Aquopentamminkobalt(III)-nitratlösung und 2 Tr. 1,0 m Kobaltnitratlösung versetzt und der gleichen Ammoniakbehandlung unterworfen. Die vereinigten Lösungen werden auf 20 ml eingedampft. Man fügt einen Überschuß an 20%iger Ammoniumsulfidlösung zu, läßt absitzen und zentrifugiert. Der Niederschlag wird mit 0,1 m Salzsäure gewaschen und in konz. Salpetersäure gelöst. In einem Zählschälchen wird eingedampft und das Kobaltnitrat mit dem γ -Koinzidenzspektrometer gezählt. Die radiochemische Ausbeute beträgt über 90%. Bei Proben, die große Mengen Caesium-137 enthalten, versetzt man die Lösung nach dem Verflüchtigen des Jods mit 50%iger Natronlauge und 10—20 Tr. 30%igem Wasserstoffperoxyd, wobei Kobalt und Eisen als Hydroxyde ausfallen, während Caesium in Lösung bleibt. — *Aquopentamminkobalt(III)-nitratlösung.* Man löst 29,1 g Co(NO₃)₃ · 6H₂O in 100 ml Wasser, gibt 20 ml konz. Salpetersäure und langsam unter Rühren 200 ml konz. Ammoniak dazu, wärmt auf 80—85° C und versetzt nun langsam mit 40 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung. Man kocht auf,

läßt abkühlen, füllt auf 500 ml auf und verwendet die nach einigen Tagen Absitzen entstandene klare Lösung.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1151—1157 (1959). General Electric Co., Richland, Wash. (USA).
LISELOTT JOHANNSEN

Die Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen in polnischen Braunkohlenurteeren benutzen W. KUCZYŃSKI, Z. ADAMSKI und B. KULLAK¹ eine von M. VAHRMAN² beschriebene chromatographische Methode. In einen senkrecht gestellten Liebig-Kühler (Innendurchmesser des inneren Rohres 11 mm, Länge 70 cm) wird das Adsorbens eingefüllt und der Wassermantel mit Wasser von 55° C aus einem Thermostaten beschickt. Als Adsorbens dient Kieselsäuregel (Teilchengröße 0,08—0,15 mm) oder Magnesiumoxyd (Körnung 0,08—0,147 mm oder 0,147—0,5 mm, je nach Viskosität des Urteeres). Eine abgewogene Menge des erwärmten Urteeres wird oben in die Kolonne eingebracht und durchläuft die Adsorbenschicht unter einem Überdruck von 0,1—0,2 Atm., wobei die stark adsorbierten Phenole und Basen von den nur schwach adsorbierten Kohlenwasserstoffen getrennt werden. Die Kohlenwasserstoffzone wird danach mit einer Benzinfraktion (100—120° C) ausgewaschen und das Eluat in einem Kolben aufgefangen. Nach Abdampfen des Benzins wird der Rückstand gewogen. Im Braunkohlenurteer von Konin wurde ein Kohlenwasserstoffgehalt von 45%, im Teer von Luban ein solcher von 51% bestimmt.

¹ Roczn. chem. **33**, 875—877 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Poznan (Polen). — ² Nature **165**, 404 (1950); Fuel **30**, 80 (1951). LYDIA KILLER

Zur colorimetrischen Phosphorbestimmung in den Aschen fester Brennstoffe eignet sich nach Z. FLUM¹ das von R. BELCHER² angegebene Verfahren, bei dem anwesende Kieselsäure mit Flußsäure verflüchtigt wird und die Messung schließlich in Form von Molybdänblau erfolgt. Es wird eine Reproduzierbarkeit von 4,8% bei 0,1% und von 1,3% bei höheren P₂O₅-Gehalten der Kohlenaschen erzielt. — *Ausführung.* 0,05 g feinerzerkleinerte Asche (0,1 g bei P₂O₅-Gehalten unter 0,1%) dampft man im Pt-Tiegel 2mal mit 2 ml konz. Salpetersäure und 1 ml 40%iger Flußsäure zur Trockne ein, raucht nochmal mit 1 ml Salpetersäure ab und löst den Rückstand in 5 ml 20%iger Schwefelsäure unter mildem 5 min langem Erwärmen. Nach dem Filtrieren und Waschen mit heißem Wasser reduziert man die Eisensalze mit 2 ml 4%iger Natriumpyrosulfitlösung, kocht das Schwefeldioxyd fort und füllt auf 100 ml auf. Von dieser Stammlösung pipettiert man 20 ml in einen 100 ml-Meßkolben, fügt 10 ml 20%ige Schwefelsäure und 35 ml Wasser zu, mischt, versetzt mit 10 ml einer 5%igen Lösung von Ammoniumparamolybdat in 10 Vol.-%iger Schwefelsäure und schüttelt um. Schließlich gibt man 2 ml einer täglich frisch zu bereitlegenden Lösung von 0,5 g SnCl₂ · 2H₂O in 50 ml 0,5 Vol.-%iger Salzsäure hinzu, vermischt gründlich und mißt 15 min später bei 680—700 nm (Rotfilter). Die Aufstellung der Eichkurve erfolgt in gleicher Weise mit einer Lösung von 4,393 g Kaliumdihydrogenphosphat in 1000 ml dest. Wasser (1 ml = 1 mg P), die auf das 100fache verdünnt wird (1 ml = 10 µg P).

¹ Paliva (Praha) **39**, 126—129 (1959) [Tschechisch]. Inst. f. Forsch. u. Anwend. fester u. gasförm. Brennstoffe. — ² Fuel **29**, 232 (1950). H. FREYTAG

Die Kraftstoffanteile in gebrauchten Motorölen lassen sich gaschromatographisch nach R. S. PORTER und J. F. JOHNSON¹ bestimmen. Die von den Verff. benutzte Apparatur enthält außer den in der Gaschromatographie üblichen Vorrichtungen (Trägergasvorrat, Druckregulierung, Strömungsmessung usw.) einen

aus Messing gefertigten Vorheizblock mit großer Wärmekapazität, der mit vier von einem Regeltransformator-gepeisten 125 Watt-Heizelementen beheizt wird. Innerhalb dieses Blocks wird die mit einer definierten Menge eines inneren Standards (Lösungen von 10 g n-Dodecan oder 2-Methylnaphthalin in 100 ml Frischöl) sorgfältig vermischte Ölprobe in den heißen Trägergasstrom (Helium, 500–700 ml/min) eingespritzt; dabei gehen die Kraftstoffanteile nahezu augenblicklich in die Gasphase über, während die Ölkomponten nicht verflüchtigt werden. Die Trennung verläuft optimal bei einer Heizblocktemperatur von 315° C. Mechanisch mitgerissene Öltröpfchen werden nach dem Austritt des Gasstromes aus dem Heizblock in einer kurzen Abscheiderkolonne aufgefangen, die mit dem gleichen Material gefüllt ist wie die Säule des angeschlossenen handelsüblichen Gaschromatographen (Perkin-Elmer, Modell 154 B, Säule 60 cm lang, 6,5 mm Außendurchmesser, Füllung Johns-Manville C 22 „insulating brick“ mit 15% Paraffinwachs, Fp 54–55° C). Die Abscheiderkolonne wird von außen elektrisch auf 175° C geheizt; ihre Temperatur wird ebenso wie die des Heizblocks thermoelektrisch gemessen. Die Füllung der Abscheiderkolonne muß nach je drei Analysen erneuert werden, um eine Verunreinigung des Gaschromatographen und die dadurch bedingte verminderte Trennschärfe zu vermeiden. Die Chromatogramme werden wie üblich über die integrierten Elutionsbandenflächen ausgewertet. Wenn die Ölprobe und die Standardlösung im Verhältnis 10:1 gemischt werden, ergibt sich die Ölverdünnung durch flüchtige Kraftstoffanteile unmittelbar aus dem Flächenquotienten von Probe und Standard. Die Resultate sind ziemlich gut reproduzierbar, weichen aber von den Ergebnissen destillativer Bestimmungen (Dampfdestillation, Vakuumdestillation) systematisch zu höheren Werten ab. Dies wird auf die unvollständige Ausbeute der Destillationsverfahren zurückgeführt.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 866–869 (1959). California Res., Richmond, Calif. (USA).
H. HARTKAMP

Automatische Titration von Peroxyden in Erdölprodukten. J. S. MATTHEWS und J. F. PATCHAN¹ setzen die Probe mit Jodid um und titrieren das entstehende Jod mit Thiosulfatlösung unter Verwendung eines Autotitrators. Das Potential des Titrators wird um 10–20 mV negativer eingestellt als dem Äquivalenzpotential der Titration von Jod mit Thiosulfat entspricht. Hierdurch bleibt die Jodkonzentration stets sehr klein. Olefine oder Schwefelverbindungen stören nicht. Die Genauigkeit der Methode beträgt 3% bei Peroxydzahlen über 1 und 0,1% bei Peroxydzahlen unter 1. — *Apparatur.* Die Titrationszelle besteht aus einem 400 ml-Berzelius-Becher, der mit einem Korkstopfen versehen ist. In diesem Stopfen befinden sich Bohrungen für die Kalomelelektrode, die Platin-Indicatorelektrode, die Büretten spitze, den Rührer und das Thermometer. Im Kork sind noch ein Einfüllstutzen zum Einführen der Probe sowie ein Filterstäbchen, das bis zum Boden reicht, untergebracht. — *Arbeitsweise.* Man löst im Titrationskolben 15 g Kaliumjodid in 10 ml Wasser und gibt 100 ml Isopropanol sowie 1 ml Eisessig dazu. Dann leitet man Stickstoff (von Sauerstoff durch Anthrachinon- β -sulfonat gereinigt) durch die Lösung und erhitzt auf $55 \pm 2^\circ \text{C}$. Der Titrator wird auf –50 mV und der Antizipator auf 10 mV gestellt. Nachdem man die Säure-Base-Schalter auf „Säure“ gestellt hat, reduziert man etwa vorhandenes freies Jod. Nun stellt man die Bürette auf 0 und den Antizipator auf 1–5 mV. In der Zwischenzeit leitet man in die Probe Stickstoff ein; wenn die Probe flüchtig ist, so kühlt man dabei. Nun fügt man die Probe langsam zur Jodidlösung, so daß die Bildung von Jod auf ein Minimum beschränkt bleibt. Bei Peroxydzahlen über 1 verwendet man 5 ml Probe, bei niedrigeren Peroxydzahlen 25 ml. Gefärbte Proben setzt man im Tempo von 0,2 ml/sec zu. Nahe dem Endpunkt stellt man den Antizipator auf 10 mV, um

ein Übertitrieren zu vermeiden. Das Ergebnis wird in Form der Peroxydzahl (Anzahl Milliäquivalente aktiver Sauerstoff je Liter) angegeben.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1003–1005 (1959). Gulf Res. and Develop. Co., Pittsburgh, Pa. (USA). G. KAINZ

Zur Schnellbestimmung von Fluor, Schwefel, Chlor und Brom in Katalysatoren der Erdölindustrie ziehen A. L. CONRAD, J. K. EVANS und V. F. GAYLOR¹ die Verbrennung im Hochtemperatur-Induktionsofen (Leco Modell X-519) heran, die eine wesentliche Beschleunigung der Analysen gegenüber den bisherigen Methoden erbringt. Fluor wird als Fluorkieselsäure verdüchtigt und anschließend mit Thoriumnitrat photometrisch titriert. Schwefel und Chlor lassen sich gleichzeitig bestimmen, wenn man das Chlor vor dem Schwefeltitrat mit Silbernitrat absorbiert. Schwefel und Brom lassen sich ähnlich mit Tetrachlorkohlenstoff als Absorptionsmittel für Brom trennen und bestimmen. — *Arbeitsweise. Fluor.* Zu 2 Spatelspitzen Silicagel (100–200 mesh) in einem Keramiktiegel (Leco 7H-10-855) wägt man je nach Fluorgehalt 0,1–1 g der gepulverten, 1 Std bei 110°C getrockneten Katalysatorprobe, deckt mit Silicagel ab, gibt 1–2 Spatelspitzen Eisenspäne als Reaktionsbeschleuniger zu und verbrennt im Sauerstoffstrom. Die Verbrennungsprodukte werden durch 75 ml verd. Natronlauge (pH 9–9,5) geleitet. Danach spült man die Absorptionslösung in ein geeignetes Meßkölbchen, versetzt mit 3 Tr. 0,05%iger Natriumalizarinsulfonat-Indicatorlösung und gibt tropfenweise 0,2 n Salzsäure solange zu, bis die Purpurfärbung nach Reingelb (pH 4–4,5) umschlägt und füllt zur Marke auf. Ein aliquoter Anteil wird nach Zugabe von 0,3 ml Monochloressigsäurepuffer (pH 3) und 10 Tr. Indicatorlösung mit 0,02 n Thoriumnitratlösung und photometrischer Endpunktsanzeige (520 m μ , Beckman B) titriert (Blindwertkorrektur). Die Ergebnisse sind sehr gut (Reproduzierbarkeit $\pm 0,03\%$). Der Gesamtzeitbedarf für eine Bestimmung beträgt etwa 30 min. — *Schwefel und Chlor.* Hier werden der Probe Vanadiumpentoxid, Sinterkorundpulver (RR Alundum, 90 mesh) und ebenfalls Eisenspäne zugesetzt. Den Chlorabsorber beschickt man mit 50,0 ml 0,005 n Silbernitratlösung, die mit Salpetersäure auf pH 1 eingestellt wird. Den Schwefelabsorber füllt man mit 1,5%iger Salzsäure, gibt 2 ml Stärkelösung und Kaliumjodat bis zur leichten Blaufärbung zu und verbrennt die Probe. Der Schwefel wird mit Jodat-Jodidlösung (0,03 oder 0,01 n) titriert, während man das nichtverbrauchte Silber nach Zugabe von 5 ml 1 n KNO₃- und 1 ml 1%iger Gelatinelösung mit 0,1 n Salzsäure amperometrisch titriert (Graphit-indicatorelektrode oder rotierende Platinelektrode gegen gesätt. Kalomelelektrode, Kaliumnitratschlüssel, Potential 0,05 mV). Die Genauigkeit der Methode wurde mit NBS-Standardproben und synthetischen Gemischen überprüft, die Ergebnisse sind einwandfrei. Das Verfahren ist auch auf organische Verbindungen anwendbar (Einwaage < 110 mg); eine Analyse im Bereich 0,1–23% S und 0,03–16% Cl erfordert etwa 30 min. — *Schwefel und Brom.* Die Probe wird mit Korundpulver und Eisenspänen versetzt und wie zuvor verbrannt. Das Brom wird durch 70 ml Tetrachlorkohlenstoff (im Eisbad) absorbiert, in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen übergeführt und die Lösung nach Zugabe von 50 ml Eiswasser kräftig geschüttelt. Nach dem Zufügen von 10 ml kalter 10%iger Schwefelsäure und 10 ml kalter 10%iger Kaliumjodidlösung wird mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung (Stärke als Indicator) unter dauerndem Schütteln titriert. Eine Blindwertkorrektur wird in jedem Fall empfohlen. Die Schwefelbestimmung erfolgt wie oben. Das Verfahren ist auf Katalysatoren und Rückstände in Maschinen (engine deposits) anwendbar. Eine Analyse dauert weniger als 30 min, die Reproduzierbarkeit liegt gewöhnlich innerhalb $\pm 2\%$ vom Wert (bei etwa 1% S und 5–10% Br).

¹ Analyt. Chemistry **31**, 422–425 (1959). Standard Oil Co., Cleveland, Ohio (USA). E. BANKMANN

Ein verbessertes Verfahren zur Bestimmung von monomeren Vinylacetat wird von J. SODOMKA¹ beschrieben. Die Methode beruht auf der Addition von Brom an die Vinylacetatdoppelbindungen und der jodometrischen Bestimmung des überschüssigen Broms. Als Maßflüssigkeit dient die verhältnismäßig titerbeständige 0,1 n Lösung von Brom in Eisessig. Um Bromverluste durch Verflüchtigung während der Analyse zu vermeiden, arbeitet man unter Kühlung. — *Bestimmung von Vinylacetat in Emulsionspolyvinylacetat.* 1–5 g der Probe in wenig Wasser werden in einem vorgekühlten 250 ml-Rundkolben mit Schliffstopfen mit einer 0,1 n Lösung von Brom in Eisessig bis zur schwachen Gelbfärbung titriert, worauf man einen Überschuß von 0,5–1 ml der Bromlösung zusetzt. Nach Zugabe von 15 ml Chloroform wird der verschlossene Kolben umgeschüttelt, bis das Brom in die Chloroformschicht übergegangen ist. Darauf werden der Lösung 10 ml einer 10%igen Kaliumjodidlösung zugesetzt und das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung (Stärke als Indicator) bis zur Entfärbung titriert. Der Normalitätsfaktor der 0,1 n Bromlösung in Eisessig muß auf gleiche Weise in einer Blindprobe ermittelt und 2mal täglich kontrolliert werden. — *Bestimmung des Reinheitsgrades des Monomers.* Ein 100 ml-Meßkolben mit 50 ml 50%iger Essigsäure wird auf der analytischen Waage gewogen. Nach Zusatz von 0,4 ml des Monomers und Umschütteln wird der Kolben nochmals gewogen; der Gewichtsunterschied ist die Einwaage des Monomers. Darauf wird der Kolben mit 50%iger Essigsäure bis zur Marke aufgefüllt und von der Lösung werden 10 ml zur Bestimmung in einen vorgekühlten mit 100 ml dest. Wasser beschickten Rundkolben mit Schliffstopfen übertragen. Die Bestimmung wird wie oben ausgeführt, jedoch ohne Zugabe von Chloroform. Die Titereinstellung der 0,1 n Bromlösung in Eisessig erfolgt wieder mit einer entsprechenden Blindprobe. Die Resultate stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten überein und zeigen eindeutig, daß die Lösung von Brom in Eisessig der üblichen wäßrigen Bromlösung vorzuziehen ist.

¹ Chem. Průmysl 9, 363–365 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. makromolek. Chemie, Brno (ČSR).
LYDIA KILLER

Mischungen aus niedrigen Vinyläthern und aus Sojaöl hergestellten Vinyläthern. die als Copolymere verwendet werden, können nach C. A. GLASS und E. H. MELVIN¹ IR-spektroskopisch quantitativ analysiert werden. Gemessen und ausgewertet wird die Absorption der aliphatischen —C—O—C-Bande bei 1100 cm⁻¹ oder das Absorptionsmaximum. Untersucht wurden Mischungen aus Sojaöl-Vinyläthern mit *n*-Butylvinyläther, Isobutylvinyläther, 2-Chloroäthylvinyläther, 2-Methoxyäthylvinyläther, Äthylvinyläther und 2-Äthylhexylvinyläther. Die relative Standardabweichung beträgt bei diesen Mischungen 1,52%, eine größere Abweichung zeigt nur die Mischung mit 2-Chloroäthylvinyläther. Die quantitative Auswertung geschieht in üblicher Weise.

¹ J. Amer. Oil Chemists' Soc. 36, 100–101 (1959). U.S. Dep. Agric., Peoria, Ill. (USA).
H. SPECKER

Über die Analyse von oberflächenaktiven Substanzen berichten J. D. KNIGHT und R. HOUSE¹. Dazu werden diese in besonderer Apparatur mit 93%iger Phosphorsäure vom Siedepunkt 215° C 90 min gekocht und die hydrophoben Anteile abgespalten. Gut anwendbar ist dies Verfahren auf *aromatische Sulfonate, geradkettige Alkylsulfate, fettsäure Amide und Fettsäureester*. Die im Apparat aufgefangenen Öl- und Wasseranteile werden mit Aceton-Wasser unter Zusatz von 20%iger Kalilauge ausgeschüttelt. Nach Extraktion mit Isopentan wird dieses ausgewaschen, filtriert und über eine Vigreuxkolonne gereinigt. Der neutrale, hydrophobe Ölanteil wird nach der Gas-flüssig-Chromatographie weiter aufgearbeitet. Die wäßrige Acetonschicht wird angesäuert, ebenfalls mit Isopentan ausgeschüttelt und wie

vorstehend weiter behandelt, jedoch ist die Kolonnenbehandlung nicht erforderlich. Die Gewinnung der Methylester und die Durchführung der Gas-flüssig-Chromatographie sind beschrieben. *Diocetylsulfosuccinat* gibt eine Mischung von Octylalkoholen und Olefinen, während *Äthylenoxydkondensate* von Laurylalkohol, Tridecylalkohol und tertiärem Dodecylmercaptan Olefine ergeben. *Diisobutylphenol-oxydkondensate* zersetzen sich zu Olefinen, konjugierten Olefinen und Alkoholen, die durch Abspaltung des aromatischen Ringes entstehen.

¹ J. Amer. Oil Chemists' Soc. **36**, 195–200 (1959). California Res. Corp., Richmond (USA).
B. ROSSMANN

Aus den IR-Spektren ihrer Bariumsalze können nach J. W. JENKINS und K. O. KELLENBACH¹ anionische oberflächenaktive Stoffe nachgewiesen werden. Zur Darstellung des Bariumsalzes löst man 200–400 mg der organischen Sulfate oder Sulfonate in 150 ml Wasser, fällt bei 40–50° C mit einer 10%igen Bariumchloridlösung, filtriert nach dem Absetzen durch eine Glasfritte, wäscht den getrockneten Niederschlag mit 100 ml n-Pentan und trocknet zuletzt 1 Std bei 80° C. Für die IR-Spektren wird die bekannte KBr-Technik benutzt. Die Spektren der 10 untersuchten Sulfate und Sulfonate lassen sich in 5 Klassen aufteilen: *Sulfate*, *Sulfonate*, *Sulfate von Estern*, *Sulfonate von Estern* und *Amidosulfonate*. Die Arbeit enthält die Absorptionsspektren der 10 untersuchten Bariumsalze von 2–16 μ und in einer Tabelle die einzelnen Maxima. Die Zuordnung der Banden wird diskutiert, Analysenbeispiele werden nicht angegeben.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1056–1059 (1959). Colgate-Palmolive Co., Jersey City, N. J. (USA).
H. SPECKER

Systematischer Gang für die qualitative Analyse anionischer oberflächenaktiver Substanzen im Halbmikromaßstab. H. HOLNESS und W. R. STONE¹ ergänzen ihr früher² beschriebenes Analysenschema durch einen weiteren Test, der auf der Hydrolyse mit sirupöser Phosphorsäure beruht.

¹ Analyst **84**, 392 (1959). College of Science and Technol., Manchester, u. Potter & Moore Ltd., Leyton, London E. 10. — ² HOLNESS, H., u. W. R. STONE: Analyst **82**, 166 (1957); vgl. diese Z. **160**, 450 (1958).
A. KURTENACKER

Die polarographische Bestimmung von Dibutylphthalat in Nitroglycerin enthaltenden Treibstoffen ist nach Untersuchungen von A. F. WILLIAMS und D. KENYON¹ in der üblichen Weise in 0,1 m Tetramethylammoniumjodidlösung in 50%igem Methanol nur möglich, wenn eine chromatographische Trennung vorgeschaltet wird [Silicagel-Celite 535-Säule (3:1) von 2 cm Dicke mit Benzol-Ligroin (3:1) hergestellt und entwickelt, bzw. von Nitroglycerin eluiert; Dibutylphthalat mit Äther eluiert]. Obwohl die Halbstufenpotentiale für Nitroglycerin bei –0,2, –0,4 und –0,7 V liegen, die erste Stufe bei Dibutylphthalat aber erst bei –1,5 V auftritt (2. Stufe bei –1,85 V), wird die letzte vom Nitroglyceringehalt beeinflusst. Die polarographische Analyse gelingt demgegenüber gut durch Kathodenstrahlpolarographie: Die Spitzenhöhe für Dibutylphthalat ist bei –1,52 V und bei einem Nitroglyceringehalt von mehr als 80 μ g/ml von letzterem unabhängig und der Dibutylphthalatkonzentration linear proportional, wenn um den Blindwert (mit Nitroglycerin) korrigiert wird. Der verwendete Treibstoff (48,5–50,5% Nitrocellulose, 32,75–35,75% Nitroglycerin, 7,5–9,0% Dibutylphthalat, 6–7,5% Äthylcentralit) wird 6 Std mit Äther extrahiert, der Extrakt wird zur Trockne verdampft (Luftstrom) und in Methanol aufgenommen (100 ml/1 g Treibstoff). In 10facher Verdünnung wird mit der Grundlösung (wäßrig, 0,2 m) zu gleichen Teilen

verdünnt. Vor Aufnahme des Oscillogramms wird genau 5 min mit an Wasser-Methanol-Gemisch gesättigtem Stickstoff (3 Blasen/sec) von Sauerstoff befreit.

¹ Talanta (London) **2**, 79–87 (1959). Imp. Chem. Inds. Ltd., Stevenston, Ayrshire (Schottland). K. CRUSE

Leichthydrolysierbare Kohlenhydrate in Grün- und Raufuttermitteln lassen sich nach H. STEGER und F. PÜSCHEL¹ ohne die bekannten Schwierigkeiten bei der Analyse frischer, pflanzlicher Substanz bestimmen, indem man das Fermentsystem nach H. L. MITCHELL u. H. KING² abtötet, die Pflanzen mit Äthylalkohol extrahiert, mit Salzsäure hydrolysiert und mit Bleiacetat- und Dinatriumhydrogenphosphatlösung das Hydrolysat klärt. — *Arbeitsweise.* Man brüht das frische Pflanzenmaterial 10 min in strömenden Wasserdampf, trocknet und malt es. 2 g des Pflanzenpulvers versetzt man mit 50 ml 60%igem Äthylalkohol, erhitzt 30 min am Rückflußkühler auf dem Wasserbad und filtriert nach dem Abkühlen durch ein vierfaches Mullstück in ein mit einer 100 ml Marke versehenes Becherglas. Den Filtrerrückstand preßt man von Hand aus und wäscht ihn in kleinen Portionen mit 15 ml 60%igem Alkohol, mit welchem man vorher den Ansatzkolben spült, und preßt wieder aus. Man wiederholt die Extraktion, vereinigt die Extrakte, vertreibt durch Erhitzen den Alkohol und füllt bis zur 100-ml Marke mit Wasser auf. Durch Zugabe von 2,5 ml Salzsäure (D 1,19) hydrolysiert man genau 5 min bei Siedehitze, kühlt sofort mit kaltem Wasser auf Zimmertemperatur ab, stellt die Lösung mit 15%iger Natronlauge auf pH 6 ein und überführt in einen 200 ml-Meßkolben. Zum Klären der Lösung gibt man 0,3 g Calciumcarbonat und 10 ml 10%ige Bleiacetatlösung zu, schüttelt um, läßt 5 min stehen und versetzt mit 10 ml konz. Dinatriumhydrogenphosphatlösung. Man füllt nun mit Wasser auf, filtriert und mißt im aliquoten Teil des Filtrates den Reduktionswert mit den Fehlingschen Lösungen. Man kann mit dieser Methode die vom Verdauungstraktus der Tiere leicht resorbierbaren Kohlenhydrate im pflanzlichen Material gemeinsam erfassen und sie verhältnismäßig gut reproduzierbar bestimmen. Pflanzensubstanzen zugesetzte Rohrzuckermengen wurden innerhalb eines Fehlers von – 0,5 bis – 4% wiedergefunden.

¹ Arch. Tierernähr. **9**, 211–235 (1959). Inst. Tierzuchtforsch., Dummersdorf, DAL, Berlin. — ² Analyt. Chemistry **20**, 638 (1948). W. GRÜTZ

Zur Bestimmung des Insecticids Phosdrin (Gemisch von *cis*- und *trans*-2-Methylcarbonyl-1-methyl-vinyldimethyl-phosphat) läßt sich, wie E. Q. LAWS¹ mitteilt, die Methode von E. Q. LAWS und D. J. WEBLEY² verwenden, die zur Bestimmung von Demeton-methyl ausgearbeitet wurde. Die Probe wird zu Orthophosphorsäure umgesetzt; diese wird nach chromatographischer Reinigung photometrisch bestimmt.

¹ Analyst **84**, 323–324 (1959). Dept. Governm. Chemist, London (England). — ² Analyst **84**, 28 (1959); vgl. diese Z. **172**, 78 (1960). G. KAINZ

4. Analyse von biologischem Material

Über vergleichende röntgenhystoradiographische und interferenzmikroskopische Trockengewichtsbestimmungen an kleinsten biologischen Objekten berichten W. SANDRITTER und D. MÜLLER¹. Zur Einsparung des Referenzsystems bei röntgenhystoradiographischen Bestimmungen wurde die Zeit-Schwärzungskurve für den angewandten Film bei konstanter Spannung festgelegt und mit einem Referenzsystem ein Trockengewichtsäquivalent bestimmt. Die zu untersuchenden Objekte, wie *Erythrocyten* von *Rana temporaria*, *Bullenspermien*, *Bullenthyms-lymphocyten* und *Plattenepithelien* der menschlichen Mundschleimhaut, wurden auf

mit Mylarfolien bespannten Objektträgern ausgestrichen. Bei einer Spannung von 1,52 kV und 1,5 mA Röhrenstrom wurden Röntgenkontaktaufnahmen gewonnen, die mit einem Zytrophotometer, mit einer Meßblende von $5 \mu^2$, ausgewertet wurden. Die interferenzmikroskopischen Bestimmungen wurden mit der Analysatormethode durchgeführt. Die Übereinstimmung beider Methoden ist gut. Der Arbeitsaufwand bei den röntgenhistoradiographischen Untersuchungen, die mit dem Philips-Gerät CMR 5 gemacht wurden, ist relativ gering.

¹ Experientia (Basel) 15, 158—159 (1959). Senckenbergisches Pathol. Inst., Univ. Frankfurt/M. H. ZIMMER

Methoden zur Bestimmung von Natrium und Kalium in Gewebeteilen werden von F. KREISKY¹ angegeben. Kalium wird als Jodoplatinat, Natrium als Natriumzinkuranylacetat spektrophotometrisch bei 496 bzw. 224 und 244 $m\mu$ bestimmt. Ein 10facher Überschuß des einen Ions stört die Bestimmung des anderen nicht. Die Veraschung der Gewebeteile wird mit Salpetersäure vorgenommen, der Überschuß an Salpetersäure und Ammoniumionen muß gründlich entfernt werden. Bei trockener Veraschung wird in Platintiegeln bei möglichst niedriger Temperatur gearbeitet. Im übrigen darf nur bidest. Wasser verwendet werden, das mindestens 24 Std in resistenten Glasgefäßen gestanden hat. Polyäthylengefäße sollen nicht verwendet werden. Die Reaktionsprodukte sind lichtempfindlich, daher wird bei gedämpftem künstlichem Licht gearbeitet. Andere Ionen, die in Gewebe vorkommen, stören nicht. — *Ausführung. Kaliumbestimmung.* Die Probe mit 8—80 μg Kaliumchlorid in 0,5—1 ml 0,01 n Salzsäure wird in einem 15 ml-Zentrifugenglas mit 0,1 ml 5%iger Platinchlorwasserstoffsäure auf einem Wasserbad bei 90—95° C zur Trockne eingedampft und noch 1—2 Std so stehen gelassen. Man läßt abkühlen, feuchtet mit 1 ml absol. Alkohol an, zentrifugiert mit etwa 10 ml absol. Alkohol 20 min bei 3500 U/min und nach dem Dekantieren noch einmal mit 7 ml und 3mal mit 5 ml Alkohol je 12—15 min. Nach dem letzten Zentrifugieren wird der Alkohol im Wasserbad von 90—95° C in 12—15 min vollständig verdampft. Dann versetzt man die Probe mit etwa 6 ml n Salzsäure, erwärmt 3 min im Wasserbad und überführt die Lösung in einen 10 ml-Meßkolben. Das Zentrifugenröhrchen wird noch einmal mit 4 ml n Salzsäure heiß ausgespült. Nach dem Erkalten wird mit n Salzsäure zur Marke aufgefüllt. Man läßt über Nacht stehen und entnimmt dann einen Anteil von 0,5—4 ml mit 0,6—6 μg Kaliumchlorid/ml. Man verdünnt in einem 5 ml-Kölbchen mit n Salzsäure auf 4 ml und fügt (in gedämpftem künstlichem Licht) 0,5 ml 5%ige Kaliumjodidlösung zu, füllt mit n Salzsäure auf und läßt 4 Std im Dunklen stehen. Die Absorption wird bei 496 $m\mu$ gegen eine Blindlösung gemessen. Der Fehler beträgt für 8—16 μg Kaliumchlorid $\pm 5,5\%$, für 20—80 μg $\pm 2\%$. — *Natriumbestimmung.* 0,5—1 ml 0,01 n salzsaure Probelösung, die 6—80 μg Natriumchlorid/ml enthalten soll, wird in einem kalibrierten 15 ml-Zentrifugenglas zur Trockne gebracht und nach dem Abkühlen mit 0,08 ml 7%iger Trichloressigsäurelösung versetzt. Bei gedämpftem künstlichem Licht setzt man jetzt 1 ml Zinkuranylacetatlösung (siehe unten) und 0,5 ml absol. Alkohol zu und schüttelt 2—3 Std. Man läßt verschlossen über Nacht stehen, zentrifugiert 30 min bei 3500 U/min, dekantiert und läßt schließlich auf ein Filtrierpapier ablaufen. Dann wird der Niederschlag gewaschen, indem 3mal mit je 5 ml Waschlösung (siehe unten) aus einer Pipette 20 min lang zentrifugiert und danach dekantiert wird. Den letzten Rest Aceton entfernt man auf dem Wasserbad bei 90—95° C in 12 min. Man läßt abkühlen, versetzt mit 6 ml 0,4%iger Natriumcitratlösung, spült die Lösung nach 2 min mit 4 ml Natriumcitratlösung in einen 10 ml-Meßkolben über und füllt mit derselben Lösung auf. Nach $2\frac{1}{2}$ Std wird die Extinktion im Hilger-Elektrospektrophotometer bei 224 $m\mu$, Spaltbreite 62

sowie 244 m μ und Spaltbreite 52 gegen eine 0,4%ige Natriumcitratlösung gemessen. Der Fehler beträgt $\pm 1,5\%$. — *Zinkuranylacetatlösung*. Man löst auf dem Wasserbad 7,7 g Uranylacetat $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 40 ml bidest. Wasser, das 1,4 ml Eisessig enthält und füllt noch warm auf 50 ml auf. Ebenso wird eine Lösung von 23,1 g Zinkacetat $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 40 ml Wasser mit 0,7 ml Eisessig hergestellt. Beide Lösungen werden gemischt und frühestens nach 24 Std durch eine Glassinternutsche filtriert. Die Lösung muß in brauner Flasche aufbewahrt werden. — *Waschlösung*. 7,5 ml Zinkuranylacetatlösung werden mit 1,5 ml 5%iger Natriumchloridlösung und dann langsam mit 2,5 ml absol. Alkohol versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Std filtriert man durch eine Glassinternutsche und wäscht dann in kleinen Portionen 5 mal mit 95%igem Alkohol und 5 mal mit Äther, wobei jedesmal zwischendurch trockengesaugt wird. Den Niederschlag bringt man in einen 500 ml-Kolben und füllt mit Aceton auf. Nach 24 Std ist die Lösung gebrauchsfertig.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1959, 243—248. Pharmakol. Inst., Univ. Göttingen (Schweden).
MARGOT ZIMMERMANN

Eine Methode zur flammenphotometrischen Calciumbestimmung in Rinderblutserum beschreibt B. A. DEHORITY¹. Das Calcium von 5 ml Serum wird durch Zugabe von 5 ml dest. Wasser und 2,5 ml 3%iger Ammoniumoxalatlösung gefällt. Dann wird zentrifugiert, der Niederschlag nochmals mit 5 ml Oxalatlösung versetzt und wieder zentrifugiert. (Zur quantitativen Fällung des Calciums sind etwa 20 min erforderlich.) Der Niederschlag wird mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure und 4,75 ml einer Lithiumlösung (50 $\mu\text{g}/\text{ml}$) aufgenommen; in dieser Lösung wird der Calciumgehalt flammenphotometrisch bestimmt. Als Eichproben werden Lösungen benutzt, die 50 μg Lithium, 200 μg Oxalsäure, 0,01 ml Salpetersäure und 50, 100 oder 150 μg Calcium je Milliliter enthalten. Der Verf. zeigt, daß die flammenphotometrisch gefundenen Calciumgehalte um ungefähr 0,6 mg/100 ml niedriger liegen als titrimetrisch nach Clark-Collip bestimmte Gehalte; diese Differenz wird auf das mitgefällte Magnesiumoxalat, zurückgeführt, das bei der titrimetrischen Methode einen höheren Calciumgehalt vortäuscht.

¹ J. Dairy Sci. 42, 872—874 (1959). Agric. Exp. Stat., Wooster, Ohio (USA).

F. ROSENDAHL

Zur komplexometrischen Calciumbestimmung im Urin berichten E. KNAPPE und V. BÖCKEL¹ über ihre Erfahrungen bei der Überprüfung des bisher üblichen Verfahrens. Trotz der Beseitigung der störenden Wirkung des Phosphats nach N. J. POULIE² waren die Ergebnisse infolge des anwesenden Sulfats unbrauchbar. Um richtige Ergebnisse erhalten zu können, wurden daher Calcium (und Magnesium) bei pH 2,5—3 auf einem Kationenaustauscher (Wofatit P) gebunden und mit 7%iger Salzsäure eluiert. Die komplexometrische Bestimmung von Calcium kann dann im Eluat mit Fluorescein-Komplexon als Indicator befriedigend ausgeführt werden; dieser Indicator hat sich besser bewährt als Murexid oder Calcon.

¹ Acta chim. Acad. Sci. hung. 18, 85—91 (1959). Dtsch. Akad. Wiss., Inst. Mikrobiol. Therapie, Jena. — ² Chem. Weekbl. 50, 698 (1954); vgl. diese Z. 148, 50 (1955/56).

J. PLANK

Über die automatische Titration von Calcium und Magnesium im Blutserum berichten H. V. MALMSTADT und T. P. HADJIOANNOU¹. Die Gesamtsumme $\text{Ca} + \text{Mg}$ wird mit ÄDTA gegen Eriochromschwarz T bestimmt, während Calcium mit ÄDTA und Calcon als Indicator titriert wird. Die Titration wird vollautomatisch im „Spectro-Electro“-Titratort² vorgenommen, in dem eine photometrische

Anordnung, eingestellt auf ein Absorptionsmaximum von 650 m μ , mit einer automatischen Bürette gekoppelt ist. Die Zuflußrate an Maßlösung (0,93 g ÄDTA/1000 ml) beträgt 4,5–5 ml/min. Die Titrationsdauer beträgt etwa 10 sec. — *Ausführung*. 2,0 ml Serum werden mit 20 ml 4%iger Trichloressigsäure versetzt, das Volumen wird auf 25 ml ergänzt. 3–4 min wird mit 1500 Umdrehungen/min zentrifugiert, 10 ml der klaren, überstehenden Lösung werden mit 2,5–3 ml 2 m Natronlauge versetzt (pH $\sim$ 13) und nach Zugabe von 1 Tr. methanolischer Calconlösung (0,1 g/25 ml) automatisch gerührt. 5 sec später wird im Spectro-Electro-Titrator titriert. Zur *Bestimmung der Summe Calcium + Magnesium* werden 10 ml der klaren Lösung mit 2 ml Wasser, 1 ml Pufferlösung (67,5 g NH₄Cl + 570 ml konz. Ammoniak + Wasser auf 1000 ml) und 2 Tr. methanolischer Eriochromschwarz T-Lösung (0,1 g/25 ml) versetzt. Nach einer Rührzeit von 5 sec wird wie bei Bestimmung des Calciums weiterverfahren. Ein Blindwert von 0,07 ml ÄDTA-Lösung muß in Abzug gebracht werden. Eisen und Kupfer stören nicht, jedoch bei der Untersuchung hämolysierter Seren empfiehlt sich der Zusatz einiger Tropfen 10%iger Kaliumcyanidlösung zur Maskierung. Dieser Zusatz ist nur bei der Summenbestimmung von Ca + Mg notwendig. Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

¹ Clin. Chemistry **5**, 50–56 (1959). Univ. Urbana, Ill. (USA). — ² MALMSTADT, H. V., u. T. P. HADJIOANNOU: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 563 (1958); vgl. diese **169**, 283 (1959). H. ZIMMER

Zur komplexometrischen Calcium- und Magnesiumbestimmung im Urin fallen R. CARUBELLI, W. O. SMITH und J. F. HAMMARSTEN¹ Calcium bei pH 5 mit überschüssigem Ammoniumoxalat, zentrifugieren und titrieren nach Lösung photometrisch gegen Murexid mit ÄDTA. Magnesium wird in der klaren Flüssigkeit nach der Zentrifugation bestimmt. — *Ausführung*. Der 24 Std-Urindurchschnitt wird mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt. Zu 1 ml dieses Gemisches werden 1 ml Wasser und 2 Tr. Methylrotlösung gegeben. Die saure Lösung wird mit 1 ml 4%iger Ammoniumoxalatlösung versetzt und durch Zugabe von 1 n Ammoniaklösung bis zum Umschlag nach Gelb und durch Zugabe einiger Tropfen 1 n Salzsäure bis zum Auftreten einer Rosafärbung, auf etwa pH 5 eingestellt. Die Lösung wird mindestens 1 Std stehen gelassen und dann 15 min mit 900 U/min zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird zur Magnesiumbestimmung abdekantiert, mit 3 ml ammoniakalischer Pufferlösung und mit 0,20 ml Eriochromschwarzlösung versetzt und photometrisch mit ÄDTA-Lösung titriert. Die Zentrifugenröhrchen werden 5 min umgekehrt über Filtrierpapier getrocknet. Der Niederschlag wird mit 1 ml 1 n Salzsäure gelöst und mit 5 ml Wasser versetzt. 3 ml davon werden in der Küvette mit 3 ml 0,4 n Natronlauge und 0,25 ml Murexidlösung versetzt und mit ÄDTA-Lösung titriert. (Genauere Einzelheiten des Verfahrens siehe B. ZAK, W. M. HINDMAN und M. FISHER².)

¹ Clin. Chemistry **5**, 45–49 (1959). School of Med., Oklahoma City Okla. (USA). — ² Amer. J. clin. Pathol. **26**, 1081 (1956). H. ZIMMER

Zur Bestimmung von Strontium in Tierknochen benutzt W. M. ROBERTS¹ die Röntgenfluoreszenzmethode, da diese Methode zerstörungsfrei ist und somit die Proben für wiederholte Analysen oder auch für anschließende radiometrische Strontium-90-Bestimmungen zur Verfügung stehen. — *Verfahren*. 2 g Knochenasche werden gemörsert (200 mesh) und unter Zugabe eines Bindemittels zu Tabletten gepreßt, die ohne Unterlage in den Probenhalter eines Philips-Röntgenspektrometers PW 1520 mit Quarzkristall, Geiger-Zähler (1700 V Betriebsspannung) Wolframröhre (50 kV, 20 Milliamp.) und evakuiertem Lichtweg eingespannt werden können. Gemessen wird die Strontium K α -Linie und der benachbarte

Untergrund. Für den Konzentrationsbereich von 100–800 ppm Strontium ergibt sich eine lineare Eichkurve, und es wird angegeben, daß eine Dreifachbestimmung mit einer Reproduzierbarkeit von ± 10 ppm für 95%ige Sicherheit durchgeführt werden kann.

¹ Nature (London) 183, 887–888 (1959). Bureau of Mineral Resources, Canberra (Australien). F. ROSENDAHL

Die Bestimmung von Quecksilber in Spuren in biologischem Material durch eine katalytische Wirkung des Quecksilberions beschreiben D. PAVLOVIĆ und S. AŠPERGER¹. Quecksilber katalysiert die Reaktion zwischen Kaliumhexacyanoferrat(II) und Nitrosobenzol. Die nach einer bestimmten Zeit auftretende violette

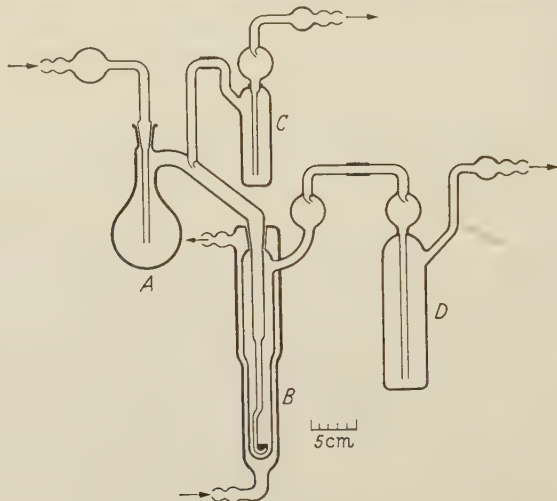


Abb. 1. Apparatur zur Veraschung und Absorption nach PAVLOVIĆ und AŠPERGER

Färbung ist ein Maß für die Quecksilberkonzentration. Mengen zwischen $2,7 \cdot 10^{-7}$ und 10^{-5} mol/l können in *Urin* und *Blut* mit einem konstanten Fehler von etwa 20% bestimmt werden. Gold-, Platin- und Silberionen stören den Nachweis. — *Arbeitsweise*. Die Veraschung des Materials und die Sublimation des Quecksilbers werden in einer Apparatur vorgenommen, die aus der von B. L. MOLDAVSKI² beschriebenen entwickelt wurde. Sie enthält ein Veraschungsgefäß (A), ein Absorptionsgefäß (B), ein Vorratsgefäß für Brom (C) und ein Absorptionsgefäß (D) mit Natronlauge zur Aufnahme der überschüssigen Bromdämpfe. — *Zur Veraschung des Urins* gibt man 25 ml mit 4 ml konz. Salpetersäure in A, dampft über der offenen Flamme zur Trockne ein (etwa 45 min) und erhitzt vorsichtig weiter, bis die Gasentwicklung beendet ist (10 min). Der verbleibende weiße Rückstand wird 1,5 Std auf 600° C erhitzt, wobei das Quecksilber nach B sublimiert. B ist mit 4 ml Wasser beschickt. Aus C werden gleichzeitig durch einen Luftstrom (2 Blasen/sec) Bromdämpfe nach B übergetrieben, so daß die entweichenden Quecksilberdämpfe zunächst mit Brom gemischt und dann in Bromwasser absorbiert werden. — *Zur Bestimmung im Blut* gibt man die Salpetersäure in Portionen von 5, 1, 1, 0,5 und 0,5 ml über einen Zeitraum von 3 Std zu der 5 ml-Probe. Dann verascht man wie oben beschrieben. Man überführt die Flüssigkeit aus B in ein Becherglas, spült B und die Zuleitungen 3 mal mit 5 ml Wasser nach und engt die Lösung auf 5 ml ein. (Dabei entweicht kein

Quecksilber, weil die Ionenkonzentration sehr hoch ist.) Die *Elektrolyse* wird an Platinelektroden von 0,6 (Kathode) bzw. 0,1 mm (Anode) Durchmesser bei 3,5 bis 4 V und 40–80 mA durchgeführt. Sie dauert 24–30 Std. Man setzt dem Elektrolysengefäß einen pilzförmigen Kühler auf, um Flüssigkeitsverluste zu vermeiden. Die Elektroden sollen vor Gebrauch kurz über der offenen Flamme erhitzt werden. Man entnimmt nach beendigter Elektrolyse die Kathode, ohne den Strom zu unterbrechen. Das abgeschiedene Quecksilber löst man in 2 ml lauwarmem, gesätt. Bromwasser, entfernt überschüssiges Brom durch Erwärmen auf dem Wasserbad und überführt die Lösung mit 1,5 ml Wasser in einen 5 ml-Meßzylinder. Dazu gibt man 5 Tr. Acetatpufferlösung (p_H 4,1), 3 Tr. 0,1 n Natronlauge und 0,50 ml 0,0042 m Nitrosobenzollösung (0,4445 g/l) und füllt mit Wasser auf 4,5 ml auf. Man temperiert in einem Thermostaten von $20^\circ \pm 0,05^\circ C$, fügt 0,50 ml 0,005 m ebenfalls temperierte Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung zu und mißt die Absorption nach 30 min bei 528 m μ gegen Wasser. — Man kann die Elektrolyse auch mit einer Goldelektrode durchführen. Da Quecksilber an Gold besser haftet, kann man mit 200 mA arbeiten und dadurch die Dauer der Elektrolyse herabsetzen (unter 24 Std). Man löst das abgeschiedene Quecksilber in 3 Tr. konz. Salpetersäure (10 min) und bringt die Lösung mit 19 ml Wasser in einen 25 ml-Meßzylinder. Dann stellt man den p_H -Wert mit konz. Natronlauge auf etwa 5 ein und setzt 2,5 ml 0,0042 m Nitrosobenzollösung, sowie 5 Tr. Acetatpufferlösung (p_H 4,1) zu. Man füllt mit Wasser auf 22,5 ml auf, temperiert auf $20^\circ C$, setzt 2,5 ml 0,005 m Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung zu und arbeitet weiter, wie beschrieben.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 939–942 (1959). Univ. und Inst. „Rudjer Bošković“, Zagreb (Jugoslawien). — ² Ž. priklad. Chim. **3**, 955 (1930). URSULA BAUMANN

Einen Beitrag zur Bestimmung von Kohlenmonoxyd in Blut geben H. BERNINGER und R. SMITH¹. Sie halten es für vorteilhafter, die Resultate der Bestimmungen nicht in Volumenprozenten, sondern in Prozenten CO-Sättigung anzugeben. Bei den bisher üblichen Bestimmungsmethoden sind gesonderte Gesamthämoglobinbestimmungen notwendig, wenn man die Ergebnisse in Sättigungsprozenten angeben will. Verff. erzielen durch eine geringfügige Modifikation der spektrophotometrischen Methode von J. V. HARPER² eine wesentliche Vereinfachung. Bei der CO-Bestimmung nach HARPER wird die Blutprobe mit $Na_2S_2O_4$ behandelt, wobei das Oxyhämoglobin reduziert wird, während das CO-Hämoglobin unverändert bleibt. Gibt man jetzt einen Überschuß an Hexacyanoferrat(III) hinzu, so entsteht aus dem reduzierten Hämoglobin sofort Methämoglobin, während die Umwandlung zum Methämoglobin sich beim CO-Hämoglobin langsamer vollzieht. Bei einer spektralphotometrischen Messung gleich nach Zusatz des Hexacyanoferrats mißt man das Methämoglobin neben dem CO-Hämoglobin (D_1). Nach einigen Minuten ist auch das CO-Hämoglobin vollständig umgewandelt, so daß man jetzt auch das CO-Hämoglobin als Methämoglobin miterfaßt (D_2). Aus der Differenz $D_2 - D_1$ erhält man den Gehalt an CO-Hämoglobin. Die notwendigen Vergleichslösungen stellt man sich wie folgt her: Man vermischt 10 ml Phosphatpufferlösung² vom p_H -Wert 7,2 mit 25 mg $Na_2S_2O_4$ und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. 10 ml-Anteile versetzt man mit 0,2 ml frisch bereiteter 20%iger Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung und mißt im Coleman jr.-Spektrophotometer. — Verff. entwickeln die Gleichung $\% \text{ Sättigung} = (D_2 - D_1) \cdot K/D_2$, woraus nach Messung von D_2 und D_1 die prozentuale Sättigung rechnerisch oder nach Darstellung der Geraden in einem Koordinatensystem graphisch ermittelt werden kann. Die Konstante K wird von den Verff. an Hand von 18 Testgemischen ermittelt, die sie sich aus 100%ig CO-gesätt. Blut und CO-freiem Blut durch Vermischen entsprechender Anteile so hergestellt haben, daß 6 Mischungen mit 0, 20, 40, 60, 80 und 100%iger CO-Sättigung entstehen,

von denen jede noch 3mal so aufgeteilt und verdünnt wird, daß die Endlösung 60, 80 und 100% des ursprünglich vorhandenen Hämoglobins enthalten. Die Konstante erhält den Wert 195,17 ($\pm 3,3\%$). Es wird jedoch empfohlen, die Konstante in jedem Laboratorium neu festzulegen.

¹ Clin. Chemistry 5, 127—134 (1959). 10. General Med. Lab., APO 180, New York (USA). — ² J. Lab. clin. Med. 40, 634 (1952); vgl. diese Z. 141, 231 (1954).

MARGOT ZIMMERMANN

Eine Mikromethode zur Bestimmung des Gesamtschwefels in biologischem

Material beschreiben M. B. LEES und J. FOLCH¹. Die organische Substanz der Probe wird mit Königswasser hydrolysiert, Phosphat als Magnesiumammoniumsalz entfernt und das Sulfat mit Benzidin gefällt und titriert. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 50 μg Schwefel ($\pm 2 \mu\text{g}$). Der *Methionin-Schwefel* wird quantitativ erfaßt. — **Arbeitsweise.** Die Probe, die zwischen 50 und 100 μg Schwefel enthalten darf und nicht mehr als 14 mg Kohlenstoff (zu starke CO_2 -Entwicklung während der Reaktion kann zur Explosion führen) wird in einem 125×14 mm-Verbrennungsrohr getrocknet². Zur trockenen Substanz gibt man 0,4 ml frisch bereitetes Königswasser (konz. Salpetersäure; konz. Salzsäure 3:1), schmelzt das Rohr zu, bettet es in Asbest ein und erhitzt es in einer verschraubten Eisenbombe 8 Std auf 230° C. Nach dem Abkühlen zentrifugiert man im verschlossenen Rohr 1 min bei 1000 U/min, öffnet (die Öffnung soll so groß wie der Querschnitt des Rohres sein) und stellt das Rohr in ein zu $\frac{2}{3}$ mit Phosphorsäure gefülltes Becherglas. Man erwärmt langsam auf 120° C, wobei das Königswasser entweicht (Geruch!). Man läßt abkühlen und gibt genau 3 ml 0,05 n Ammoniak und 9 mg Magnesiumcarbonat-Ammoniumchlorid-Mischung (13:5) in das Rohr, schüttelt um und zentrifugiert 10 min. 2 ml der überstehenden, klaren Lösung werden in einem 5 ml-Zentrifugenglas bei 105–110° C (Phosphorsäurebad) eingedampft, dem Rückstand werden 0,9 ml Wasser und 1 Tr. Bromkresolgrün-Indicatorlösung (0,04%ige Lösung 1:10 mit Wasser verdünnt) zugesetzt, worauf man mit 0,05 n Salzsäure auf $\text{pH} \sim 4$ bringt. Zu dieser Lösung gibt man 0,5 ml Benzidinreagens (5,58 g Benzidindihydrochlorid in 250 ml 0,026 n Salzsäure gelöst) und 0,8 ml 95%iges Aceton. Man rührt um, stellt das Gefäß zunächst 30 min in Eiswasser, läßt dann 24 Std stehen, zentrifugiert 30 min bei 2700 U/min, saugt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag zweimal mit je 2,5 ml 95%igem Aceton³, wobei er jedesmal aufgewirbelt und anschließend 20 min mit 2700 U/min zentrifugiert werden muß. Zur Titration benutzt man eine Mikrobürette, an der man noch 0,0005 ml ablesen kann. Man gibt zum Sulfatniederschlag 0,5 ml Wasser, 0,025 ml Thymolblau-Phenolphthalein-Indicatorlösung³ und titriert mit 0,04 n Natronlauge bis zur Rotfärbung, wobei man zum Rühren CO_2 -freie Luft durch die Lösung leitet. — Dann erhitzt man vorsichtig, bis die Rotfärbung verschwindet, gibt erneut Alkali zu und läßt hochkochen, damit aller Niederschlag von den Wandungen gelöst wird. Die Titration ist beendet, wenn nach 10 sec Kochen noch eine schwache Rotfärbung wahrnehmbar bleibt. — Darf die Substanz vor Verschmelzen des Rohres nicht mit Säure in Berührung kommen, setzt man in das Verbrennungsrohr ein Mikrorohr (35×6 mm) ein, das die trockene Substanz enthält und füllt das Königswasser in das Verbrennungsrohr. Dann schmelzt man ab und erhitzt, wie oben beschrieben. Man überführt den Niederschlag mit Wasser in ein Porzellanschälchen, dampft ein, löst den Rückstand in Wasser, überführt die Lösung in ein 3 ml-Meßkölbchen, setzt 1 Tr. Phenolphthalein, sowie 1,8 n Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zu und füllt auf 3 ml auf. Dann fällt man das Phosphat und arbeitet weiter wie beschrieben. — Bei phosphorfreien Substanzen, in denen der Schwefel ausschließlich in der oxydierten Form vorliegt, kann man die Hydrolyse mit 6 n Salzsäure (30 min, Wasserbad), statt mit Königswasser durchführen. Man setzt dem Hydrolysat Wasser und Chloroform zu, schüttelt um und

zentrifugiert. Die wäßrige Schicht wird eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und in einem aliquoten Teil das Sulfat mit Benzidin gefällt.

¹ Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **31**, 272—274 (1959). McLean Hosp., Waverley, und Harvard Med. School, Boston, Mass. (USA). — ² VAN SLYKE, D. D., u. J. FOLCH: J. biol. Chemistry **136**, 509 (1940); FARRINGTON, P. S., C. NIEMANN u. E. H. SWIFT: Analyt. Chemistry **21**, 1423 (1949); vgl. diese Z. **132**, 146 (1951). — ³ VAN SLYKE, D. D., u. W. RIEBEN: J. biol. Chemistry **156**, 743 (1944).

URSULA BAUMANN

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Eisen in Pferdeserum wird von I. RUŽDIĆ und V. GREGORVIČ¹ beschrieben. Das Eisen wird mit Trichloroessigsäure bei 90—95° C extrahiert und dann in den Dipyridylkomplex übergeführt. Die verwendeten Reagentien, Filter, Glasgeräte müssen möglichst eisenfrei gemacht werden. Bei der Blutentnahme dürfen nur nichtrostende Nadeln ohne Spritzen verwendet werden. — *Ausführung.* In einer Proberöhre werden 2 ml Serum mit 6 ml Wasser und 2 ml 20% iger wäßriger Trichloroessigsäure vermischt und unter öfterem Schütteln 10 min lang im Wasserbad bei 90—95° C erhitzt. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. 5 ml des klaren Filtrates werden in eine Epruvette abpipettiert, die bei 15 ml eine Marke trägt. Die Blindprobe wird in gleicher Weise vorbereitet. 1 ml 20% ige Trichloroessigsäure wird mit 4 ml Wasser 10 min lang im Wasserbad bei gleicher Temperatur erhitzt und dann abgekühlt. In jede Epruvette kommen 0,3 ml 10% ige Natronlauge, 2 ml Reagens (6,6045 g Natriumacetat + 9 ml Eisessig + 0,5 g α, α' -Dipyridyl, auf 100 ml aufgefüllt) und 0,2 ml stets frisch hergestellte 2% ige wäßrige Hydrochinonlösung. Dann wird auf 15 ml aufgefüllt und bei 520 nm in 3 cm-Küvetten gemessen. Die Eichkurve wird mit einer aus Eisen(III)-ammoniumsulfat bereiteten Standardlösung aufgestellt. Die Werte sind gleich verläßlich für Konzentrationen zwischen 0 und 5 μ g Eisen und werden durch die Bestandteile des Serums nicht beeinflußt.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 294—298. Zentrales med.-chem. Lab., Zagreb (Jugoslawien).
R. ELLMER

Zur Bestimmung von Eisen und Eisen-59 in biologischem Material geben T. P. LEFFINGWELL, G. S. MELVILLE jr. und R. W. RIESS¹ eine neue Methode an, bei der das Eisen als Phenanthrolinkomplex extrahiert und *spektralphotometrisch* bestimmt wird, während der *Eisen-59-Gehalt* der Probe durch Messung der β -Strahlung in einem Flüssigkeits- β -Scintillationszähler erfaßt wird. Die Empfindlichkeit der Eisen-59-Bestimmung wird durch β -Messung an Stelle der sonst üblichen γ -Messung gesteigert. — *Ausführung.* Man erhitzt z. B. 0,2 ml der Blutprobe mit 1 ml konz. Schwefelsäure bis Nebel auftreten, setzt nach dem Abkühlen 5 ml Wasser zu, läßt nochmals abkühlen, fügt 0,1 ml Thioglykolsäure, 2 ml 25% ige Trichloroessigsäurelösung und 10 ml gesätt. Natriumacetatlösung zu (der p_H -Wert soll jetzt 5 betragen) und zentrifugiert 10 min lang. Die klare, überstehende Flüssigkeit wird dekantiert, mit 5 ml Isoamylalkohol (IAA) geschüttelt, und die Alkoholphase verworfen. Man setzt nun 5 ml einer 0,5% igen o-Phenanthrolinlösung in IAA zu, schüttelt, und photometriert in der IAA-Phase bei 512 $m\mu$. — Diese Lösung wird nach dem Photometrieren mit 7 ml möglichst C-14-freiem, absoluten Äthanol und 11 ml Scintillationsflüssigkeit versetzt [5,45 g 2,5-Di-phenyloxazol und 0,18 g 2,2'-p-Phenyl-bis-(5-phenyloxazol) in 1 l Toluol], durch 3—5 min langes Durchleiten von Argon von Sauerstoff befreit, auf -5° C abgekühlt und die β -Aktivität der Probe bestimmt.

¹ J. Lab. clin. Med. **53**, 622—628 (1959). Univ. Austin, Tex. und U.S. Air Force Res. Cent. (USA).
KLAUS BRODERSEN

Über elektrochromatographische, zweidimensionale Trennungen von biologisch wertvollen Substanzen nach der Methode mit kontinuierlicher Zugabe von Probe und Pufferlösung hat A. KARLER¹ berichtet und dabei hervorgehoben, daß z. B. das natürliche oder auch das gefärbte Bild auf dem Papierbogen, das sogenannte „Spektrum“ der Probe auch vorteilhaft zur Überwachung von Produktionen herangezogen werden kann, insbesondere wenn bei der Trennung eines Rohprodukts mit erhöhter Aufgabe gearbeitet wird, da z. B. bei der Analyse von *Pest-Toxin* bei Aufgabe von 15 statt nur 5 ml/Std der Trenneffekt nur um 25% sinkt. Hingewiesen wird darauf, daß auch komplexe Systeme aus 6 biologisch aktiven Komponenten bereits im ersten Schritt diese 6 Enzyme erkennen lassen, die natürlich bei wiederholtem Durchlauf einzelner Fraktionen hochwertig angereichert werden. An Versuchen mit *Toxinpräparaten (Tetanus)* wurde festgestellt, daß sich die *biologische Aktivität* (Reinheitsgrad) an einem im Präparat mit enthaltenen gelben Farbstoff gut ablesen ließ, der im Reinstpräparat fehlt. Auf die Bedeutung der Zugabe geeigneter Farbstoffe zu derartig einfachen Kontrollen wird hingewiesen. Hervorgehoben wird auch der Einfluß von oft vorhandenen Gel-Komponenten und insbesondere von Puffersalzen, nach deren Beseitigung (z. B. durch Dialyse) beim Tetanus-Präparat sogar eine Abwanderung zum entgegengesetzten Pol beobachtet wird. Hingewiesen wird auch auf die Bedeutung dieser Methode zur präparativen Darstellung von Vaccine-Präparaten, da sich eine für 100 · 10⁶ Personen ausreichende Menge von 500 g in 2–4 Wochen durchsetzen und zuverlässig präparieren läßt.

¹ *Analyt. Chemistry* **31**, 848–851 (1959). Karler Labs., Berkeley, Calif. (USA).
K. CRUSE

Lipoide. Über die Trennung und Bestimmung der Gesamtfettsäuren, der Fettsäuren der Glyceride, Steroide und Phosphatide, des Lipoidphosphors, sowie des freien und veresterten Cholesterins berichten J. HOUGET und G. BOUTOU¹. Sie haben bekannte Methoden derart modifiziert, daß es bei Einhaltung ihrer sehr ausführlichen und umfangreichen Vorschriften möglich ist, in 1 ml Plasma die erwähnten Bestandteile mit einer Fehlerbreite von $\pm 3\%$ zu bestimmen.

¹ *Bull. Soc. Chim. biol.* **40**, 1663–1676 (1958). Inst. Biol. physico-chim., Paris (Frankreich).
E. MÜLLER, Würzburg

Über die Trennung von Fettsäuren aus Tuberkelbacillen durch Gaschromatographie und die Identifizierung von Ölsäure berichten J. CASON und P. TAVS¹. Gaschromatographisch sind außer *Palmitin-, Stearin- und Tuberkulostearinsäure* noch 3 Säuren nachweisbar. Wahrscheinlich sind es die normale und eine verzweigte C₁₇-Säure, sowie eine verzweigte C₁₈-Säure. Verff. weisen *Ölsäure* nach, während die sonst bei Mikroorganismen vorkommende Vaccensäure fehlt. Zur Lokalisierung der Doppelbindung eignet sich die Ozonolyse am besten. In wäßrig-alkalischer Lösung gibt auch die Perjodat-Permanganatoxydation gute Resultate. Die Versuche sind ausführlich beschrieben und werden eingehend diskutiert.

¹ *J. biol. Chemistry* **234**, 1401–1405 (1959). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

E. MÜLLER, Würzburg

Über die papierchromatographische Auftrennung von Phosphatiden berichten L. HÖRHAMMER, H. WAGNER und G. RICHTER¹. Durch die Anwendung von Formalinpapier (siehe unten) gelingt es Verff., Rohphosphatidgemische aufzutrennen. Freie Fettsäuren, Plasmale, freies und verestertes Cholesterin laufen mit der Lösungsmittelfront und stören nicht. Größere Mengen Triglyceride und Cholesterin trennt man vorher nach W. R. BLOOR² ab. Enthält der Extrakt Sphingomyelin, Cardiolipin oder Cerebroside, ist eine Vorfraktionierung erforderlich. Als Laufmittel dient die Oberphase von n-Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5) oder eine Mischung

von 20 Teilen dieser Phase mit 5 Teilen peroxydfreiem Äther, durch Sättigung hergestellt. Man kann auf- und absteigend arbeiten; die Temperatur soll 15° C nicht übersteigen. Außer den bekannten Reagentien zum Sichtbarmachen benutzen Verf. für Lysophosphatide eine neue, recht empfindliche und spezifische Färbung, bei der beim langsamen Trocknen bei Tageslicht die Lyso-Verbindungen als weiße Flecke auf hellgrünem Grund erscheinen: Man beläßt die Pherogramme 15 min in einer *Malachitgrünlösung* (0,25 g/500 ml) und wäscht den überschüssigen Farbstoff mehrmals mit Leitungswasser aus. In 2 Tabellen sind die R_f -Werte verschiedener Lipide und Lysoverbindungen zusammengestellt. Am besten läßt man authentische Substanzen mitlaufen. Im Rinderhirn wird ein neues Monophosphoinositid nachgewiesen. Das Diphosphoinositid aus Rinderhirn von J. FOLCH³ läßt sich in 3 Komponenten aufteilen. Einzelne Craig-Fractionen lassen sich schnell mit dem Verfahren analysieren. — *Herstellung von Formalinpapier*. Schl. & Sch.-Papier 2043b Gl schneidet man für die aufsteigende Technik in Stücke von 36×25 cm und für die absteigende in solche von 22×57 cm. Die aufeinandergelegten Blätter rollt man zu einem nicht zu engen Zylinder, packt ihn in eine doppelte Lage Filtrierpapier und stellt das Paket aufrecht in einen Autoklaven auf eine Porzellansiebplatte. Man übergießt mit einer Mischung aus 100 Teilen Formaldehyd solutus (DAB 6), 5 Teilen Eisessig (p.a.) und 0,2 Teilen Ammoniumrhodanid. Nach etwa 1 Std erhitzt man 3 Std auf 123° C bei 3 Atm. Nach dem Abkühlen rollt man den Zylinder in fließendem Leitungswasser auseinander und wäscht über Nacht kontinuierlich. Nach Abtropfen trocknet man das aufgehängte Papier bei Raumtemperatur. Zur Glättung hält man die Bögen nach dem Trocknen über Dampf, legt sie aufeinander und beschwert. Die Imprägnierlösung kann mehrmals verwendet werden, wenn sie mit Formaldehyd ergänzt, mit Eisessig wieder auf p_H 2,55 gebracht und neues Ammoniumrhodanid zugefügt wird. Die Autoren stellen das Papier auf Wunsch auch zur Verfügung.

¹ Biochem. Z. **331**, 155—161 (1959). Univ. München. — ² J. biol. Chemistry **82**, 273 (1929). — ³ J. biol. Chemistry **177**, 505 (1949). E. MÜLLER, Würzburg

Über die mikrobiologische Bestimmung von freiem und Gesamtholin im Serum und die Auswertung zur Serumlipoidbestimmung berichtet L. COHEN¹. Verf. bestätigt durch ausgedehnte, statistisch gesicherte Versuche die Zuverlässigkeit der mikrobiologischen Methoden zur Cholinbestimmung im Serum nach N. H. HOROWITZ und G. W. BEADLE² sowie nach R. W. LUECKE und P. B. PEARSON³. Nach seinen Untersuchungen ist Reinigung über Austauscher nicht nötig. Freies Cholin läßt sich mit der Methode nicht im Serum nachweisen. Es ist, wenn überhaupt, in sehr geringen Mengen, 2-4,4 µg/ml, vorhanden^{4,5}. Cholin findet sich im Serum gebunden als Phosphatide (Lecithine und Sphingomyeline). In Verbindung mit Lipidphosphorbestimmungen ergeben sich für Menschen Serum folgende Werte: 69—90% cholinhaltige Phosphatide und 10—31% cholinfreie Phosphatide (Kepheline).

¹ J. Lab. clin. Med. **53**, 629—637 (1959). Univ. Chicago Clinics, Chicago, Ill. (USA). — ² J. biol. Chemistry **150**, 325 (1943). — ³ J. biol. Chemistry **153**, 259 (1944); **155**, 507 (1944). — ⁴ BLIGH, J.: J. Physiology **117**, 234 (1952). — ⁵ APPLETON, H. A., B. N. LA DU jr., B. B. LEVY, J. M. STEELE u. B. B. BRODIE: J. biol. Chemistry **205**, 803 (1953); vgl. diese Z. **146**, 378 (1954). E. MÜLLER, Würzburg

Aminosäuren. Papierchromatographische Untersuchungen an Aminosäuren und anderen Stickstoffverbindungen führen C. H. EDWARDS, E. L. GADSDEN, L. P. CARTER und G. A. EDWARDS¹ durch. Von 70 Substanzen werden die R_f -Werte für die Fließmittel Phenol-Wasser und Butanol-Propionsäure-Wasser mitgeteilt. Die

Abhängigkeit der R_f -Werte von Temperatur, Gegenwart und Abwesenheit von Pufferlösungen sowie ihre Beeinflussung im Gemisch mit anderen Stoffen wird genau untersucht und diskutiert. Von einigen Substanzen werden die R_f -Werte bei Anwendung der Fließmittel Äthanol-Essigsäure, Butanol-Äthanol-Wasser, Butanol-Essigsäure-Wasser und Äthanol angegeben.

¹ J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 188—198 (1959). Agricult. Techn. College, Greensboro, N. C., und The Carver Found., Tuskegee Inst., Ala. (USA).

H. GARSCHAGEN

Über die Ultraviolettensitometrie von Aminosäurepapierchromatogrammen berichten H. VEN HORST, H. TANG und V. JURKOVICH¹ im Anschluß an eine frühere Mitteilung². Bei geeigneten Papiersorten und Laufmittelsystemen und Einhalten der Versuchsbedingungen lassen sich noch 0,002 μ Mol Aminosäure/2 μ l bestimmen. Die Chromatogramme werden mit einer Xyloselösung besprüht, erhitzt, und dann wird die durch UV-Licht angeregte Fluoreszenz³ gemessen. In Tabellen und Kurven sind die Ergebnisse zusammengestellt, die man nach den eingehenden Vorschriften erhält. Die Fluoreszenz ist stabil.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 135—138 (1959). Marycrest College, Davenport, Iowa (USA). — ² VEN HORST, H., V. JURKOVICH u. Y. CARSTENS: Analyt. Chemistry **29**, 788 (1957); vgl. diese Z. **159**, 217 (1957/58). — ³ SHORE, V. G., u. A. B. PARDEE: Analyt. Chemistry **28**, 1479 (1956); vgl. diese Z. **156**, 310 (1957).

E. MÜLLER, Würzburg

Zur Identifizierung von Aminosäuren auf Papierchromatogrammen verwenden E. D. MOFFAT und R. I. LYTLE¹ die beim Besprühen mit Ninhydrin-Kupfernitratlösung entstehenden unterschiedlichen Färbungen. Selbst auf eindimensional entwickelten Chromatogrammen (6—7 Std absteigend mit dem Fließmittel n-Butanol-Essigsäure-Wasser, 4:1:5) können 20 verschiedene Aminosäuren, zum Teil mit eng zusammenliegenden R_f -Werten, bis herab zu 1,2 μ g unterschieden werden. Das Sprühreagens wird jedesmal vor Gebrauch hergestellt, indem 25 Vol Ninhydrinlösung (0,2%ig in 50 ml abs. Äthanol, 10 ml Eisessig und 2 ml 2,4,6-Collidin) mit 1,5 Vol 1%iger äthanolischer Kupfernitrattrihydratlösung vermischt werden. Zum Sichtbarmachen werden die 5 min bei 104—110° C getrockneten Chromatogramme besprüht, 1,5—2 min bei 105° C getrocknet und die entstehenden Farben beurteilt (Zuordnung der Farben in der Originalarbeit).

¹ Analyt. Chemistry **31**, 926—928 (1959). Naval Training Center, Great Lakes, Ill. (USA).

H. GARSCHAGEN

Eine einfache Methode zum Nachweis kleiner Mengen von α -Aminosäuren geben R. ANTOSZEWSKI und T. ANTOSZEWSKA¹ an. Sie beruht auf der Bildung des Kupferkomplexes, der im Tüpfelverfahren sichtbar gemacht wird. — *Ausführung*. Auf mit Kupferphosphat imprägniertes Papier (siehe unten) bringt man 1 Tr. der zu prüfenden Lösung auf, die 1:1 mit Boratpufferlösung (57,21 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} + 1000 \text{ ml Wasser} + 100 \text{ ml } 1 \text{ n Salzsäure}$, auf 2 l verdünnt) gemischt wurde. Man wäscht mit 1 Tr. Wasser, hält 2 min über Ammoniak und behandelt mit oder taucht ein in eine 0,1%ige Lösung von Dithiooxamid in Äthanol. Es erscheint ein weißer Fleck auf dunkelgrünem, fast schwarzem Untergrund. Es lassen sich 0,02—0,05 μ g α -Aminosäuren nachweisen. Die Proben sollen 0,1 ml nicht übersteigen, da Imprägnierungsmittel mit Wasser ausgewaschen werden kann. Lösliche Peptide reagieren wie α -Aminosäuren. Kleine Mengen Ammoniak und große von Harnstoff und Salzen stören nicht. — *Imprägnieren des Papiers*. Gutes Filtrierpapier taucht man in eine Kupferchloridlösung (0,3 g/l), preßt mit einer Walze aus, trocknet, taucht in eine

Trinatriumphosphatlösung ($1,5 \text{ g Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O/l}$) und wäscht mit fließendem Wasser.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 595—596 (1959). Univ. Łódź (Polen).

E. MÜLLER, Würzburg

C. G. YOUNGS¹ beschreibt die *gaschromatographische Analyse einer Anzahl von Aminosäuren nach Umwandlung in die N-Acetyl-Butylester*. Ergebnisse quantitativer Bestimmungen synthetischer Mischungen einiger Komponenten (*Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin* und *Prolin*) werden mitgeteilt. Bei der Untersuchung eines *Protein-hydrolysates* konnten zusätzlich noch andere Komponenten nachgewiesen werden. — *Apparatur*. Es wurde der Gaschromatograph GC2 (Fa. Beckman) verwendet. Die Säule war etwa 2 m lang (innerer $\varnothing 0,6 \text{ cm}$) und enthielt ungefähr 20 g Firebrick (20—40 mesh) beladen mit hydriertem Pflanzenöl. — *Arbeitsweise*. Die Arbeitstemperatur war auf 220°C festgelegt und die Strömungsgeschwindigkeit des Heliums betrug 80 ml/min, gemessen am Ausgang des Detektors. Das Probevolumen war $10 \mu\text{l}$. Die viscosen Aminosäureester (Esterherstellung beschrieben) wurden direkt aufgegeben. Für das Proteinhydrolysat wurden 2 g Gelatine 20 Std am Rückflußkühler mit 50 ml 6 n Salzsäure gekocht, der Säureüberschuß im Vakuum abdestilliert und die Aminosäuremischung der Veresterung unterworfen.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1019—1021 (1959). Prairie Reg. Lab. Nat. Res. Council Saskatoon, Sask. (Canada).

D. JENTZSCH

J. E. DEVAY, A. R. WEINHOLD und G. ZWEIG¹ berichten über *papierchromatographische Untersuchungen an einzelnen Aminosäuren* in äthanolischer (70% ig) oder 2-propanolischer (10% ig) Lösung nach Ansäuren mit Salzsäure auf pH -Werte von 1,5—3,0. In äthanolischer Lösung werden dabei neu gebildete, Ninhydrin-aktive Substanzen gefunden, wenn der oben angegebene pH -Bereich eingestellt wurde und bis zu 36 Std nach dem Lösen der einzelnen Säuren vergangen waren (*L-Glutamin-, L-Asparagin-, γ -Aminobuttersäure* und *β -Alanin*). Die neu entstandenen Substanzen konnten als Monoäthylester der entsprechenden Aminosäuren identifiziert werden. Diese Ester wurden in äthanolischer Lösung über pH 3 und in Lösungen mit 2-Propanol nicht gefunden. Selbst nach 5 Monaten bildete keine der anderen gewöhnlich auftretenden α -Aminosäuren in äthanolischer Lösung Ester. — *Arbeitsweise*. Es wurde Whatman-Papier Nr. 1 verwendet. Mit Hilfe einer Mikropipette wurden $20 \mu\text{l}$ Probe aufgegeben. Die Entwicklung geschah mit wassergesätt. Phenol oder mit dem Gemisch aus 1-Butanol-Essigsäure-Wasser (4 : 1 : 5). Die Ninhydrin-Reaktion wurde durch Eintauchen in Aceton durchgeführt, das 0,2% des Reagenses enthielt. Nach dem Trocknen wurde das Papier in einem Ofen 5 min bei 70°C aufbewahrt.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 815—817 (1959). Univ. Davis, Calif. (USA).

D. JENTZSCH

In Fortsetzung früherer Arbeiten^{1,2} beschreiben H. R. ROBERTS und M. G. KOLOR³ die *quantitative Bestimmung von Asparaginsäure und Glutaminsäure durch Horizontal-Papierchromatographie bei erhöhter Temperatur*. Als Fließmittel wird mit Pufferlösung pH 12 gesätt. Phenol¹ bei 60°C verwendet. Die entwickelten Farbflecken werden direkt auf dem Papier photometriert (Denischron transmission densitometer, Modell 3835 B, W. M. Welch Scientific Co., Chicago) und unter Verwendung von auf dem gleichen Bogen mitgelaufenen Standardlösungen ausgewertet.

¹ ROBERTS, H. R., u. M. G. KOLOR: Nature (London) **180**, 384 (1957). — ² ROBERTS, H. R., M. G. KOLOR u. W. BUCK: Analyt. Chemistry **30**, 1626 (1958); vgl. diese Z. **169**, 238 (1959). — ³ Nature (London) **183**, 460—461 (1959). Nat. Dairy Prod. Corp., Oakdale, Long Island, N. Y. (USA).

H. GARSCHAGEN

Über die spektrophotometrische Bestimmung von Arginin mit der Reaktion nach SAKAGUCHI berichten K. SAKATA und J. M. LUCK¹. Sie untersuchen eingehend die Bedingungen, unter denen es möglich ist, Arginin in Eiweißhydrolysaten mit der in Frage stehenden Reaktion zu bestimmen. Dabei beeinflussen die anderen Aminosäuren die Ergebnisse. Die dadurch bedingten Fehler lassen sich durch genau eingehaltene, von Fall zu Fall sich ändernde Versuchsbedingungen ausschalten. Eine konstantere Farbe erhält man, wenn man Hypobromit durch *N*-Bromsuccinimid oder 1,3-Dibrom-5,5-Dimethylhydantoin ersetzt². Der Farbkomplex bleibt in der Zeit von 5–30 min nach dem Ansetzen konstant und kann bei 500 m μ photometriert werden. Zur Ausführung versetzt man 2 ml Probe mit 2 ml Naphtholreagens und fügt unter kräftigem Schütteln 1 ml N-Bromreagens² hinzu und mißt nach 5–30 min die Extinktion.

¹ Bull. Soc. chim. biol. **40**, 1743–1756 (1958). Univ. Stanford, Calif. (USA). —

² CHAPELLE, E. W., u. J. M. LUCK: J. biol. Chemistry **229**, 171 (1957); 113th Meeting Amer. chem. Soc., 1958, p. 57C (San Francisco). E. MÜLLER, Würzburg

Eine Methode zur schnellen Bestimmung von Arginin, Histidin und Lysin durch Ionenaustauschpapierchromatographie beschreiben H. R. ROBERTS und M. G. KOLOR¹. Es handelt sich dabei um eine Modifikation der von M. M. TUCKERMAN² zur Trennung der 3 Aminosäuren angegebenen Methode. — *Ausführung.* Auf einen 15 $\times$ 30 cm großen Austauscherpapierstreifen (SA-1, entspricht Amberlite IR 120) trägt man 7,5 cm vom einen Ende entfernt 3 Probeflecken auf, die alternierend von Standardflecken eingerahmt sind, also Standard—Probe—Standard usw., im ganzen 7 Flecke. Die Standardlösungen sind so eingestellt, daß 1,00; 0,75; 0,50 und 0,25 μ g Aminostickstoff von jeder der 3 Aminosäuren in 5 μ l mit einem Fleck aufgetragen werden. Man kann auf diese Art mehrere Verdünnungsreihen der Probe ansetzen. Nachdem das andere Papierende zu Zacken ausgeschnitten ist, entwickelt man 4 Std im absteigenden Verfahren mit Acetatpufferlösung von pH 5,2 nach ². Die Streifen trocknet man 30 min bei 60° C, taucht in eine 0,4%ige Ninhydrinlösung in wassergesättigtem *n*-Butanol und erwärmt 15 min auf 60° C. Man mißt mit einem Densitometer und vergleicht die Werte mit den Standardwerten. Das Dichtemaximum ist eine lineare Funktion des log der aufgetragenen Konzentration. Es müssen immer Standardproben mitlaufen, da die Werte von Streifen zu Streifen variieren. Der Fehler ist < 5%.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 565–566 (1959). Nat. Dairy Prod. Corp., Oakdale, L. I., N.Y. (USA). — ² Analyt. Chemistry **30**, 231 (1958); vgl. diese Z. **166**, 227 (1959).

E. MÜLLER, Würzburg

Über den Nachweis von Cystein auf photographischer Grundlage berichtet F. H. SCHWARZENBACH¹. Wirkt eine Cysteinlösung auf eine photographische Schicht ein, so ist die Stelle nach Belichtung und Entwickeln als heller Bezirk in schwarzer Umgebung sichtbar. Die Reaktion ist pH-abhängig, am günstigsten ist pH 4, und Vergrößerungspapier mittlere Härte, weiß, glänzend eignet sich am besten. Bei rotem Licht setzt man in der Dunkelkammer 0,04 ml Lösung in Borax-Bernsteinsäurepufferlösung, pH 4,0, nach KOLTHOFF auf, läßt 1–3 min einwirken und belichtet, wobei die Zeit für die Apparatur ermittelt werden muß. Mit Metol-Hydrochinonentwickler 1:2 entwickelt man 1,5 min bei 20° C. Fixieren usw. wie üblich. Neben einer Reihe untersuchter Aminosäuren wirkt nur Glutathion ganz schwach, somit scheint die SH-Gruppe für die Reaktion verantwortlich zu sein, da auch Cystin und Methionin unwirksam sind. Auch auf Papierchromatogrammen oder Pherogrammen kann man Cystein durch „Abklatschverfahren“ oder besser durch Elution und Auftropfen des Eluates nachweisen. Die Nachweisgrenze bei 0,04 ml, pH 4,0, liegt

bei 6 mg/l, das entspricht einer absoluten Menge von 0,24 μ g Cystein. Die Versuche sind genau beschrieben und mit Abbildungen belegt.

¹ Helv. chim. Acta **42**, 1113—1141 (1959). Theodor Kocher-Inst., Univ. Bern (Schweiz). E. MÜLLER, Würzburg

Über die Bestimmung von 5-Hydroxytryptophan, 5-Hydroxytryptamin und 5-Hydroxyindolessigsäure auf Papierchromatogrammen berichten A. CARCASONA, F. UNTERHARNSCHIEDT und J. CERVOS-NAVARRO¹. Die R_F -Werte der Substanzen in verschiedenen Laufmitteln gehen aus der Tabelle hervor. Die Startflecke

Tabelle

Laufmittel	R_F -Werte		
	5-Hydroxytryptophan	5-Hydroxytryptamin	5-Hydroxyindolessigsäure
n-Butanol: 3,6% ige Salzsäure (100:22,9)	0,21	0,22	0,60
n-Butanol: 31,4% ige Essigsäure (100:75)	0,34	0,52	0,78
n-Butanol: 48% ige Essigsäure (100:50)	0,23	0,42	0,71
n-Propanol: Wasser (100:20)	0,10	0,32	*
n-Propanol: 1,7% iges Ammoniak (100:20)	0,16	0,56	0,19
Isopropanol: 9,6% iges Ammoniak (100:17,21)	0,13	0,61	0,18

* Bei diesem Laufmittel erhält man keine sauber definierten Flecke von 5-Hydroxyindolessigsäure.

sollen keinen größeren Durchmesser als 2—3 mm haben, und die Substanzmenge soll zwischen 3 und 20 μ g liegen. Das Sichtbarmachen kann mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, α -Nitroso- β -naphthol oder mit diazotierter Sulfanilsäure erfolgen. Die Flecken können in üblicher Weise mit dem Extinktionsschreiber ausgewertet werden, die Konzentration ist eine lineare Funktion der Kurvenfläche. Man kann auch durch Testflecke markierte ungefärbte Areale ausschneiden, eluieren und spektrophotometrisch auswerten.

¹ Klin. Wschr. **37**, 761—763 (1959). Univ. und Rhein. Hirnforsch. Inst., Bonn.

E. MÜLLER, Würzburg

Eine Methode zur Bestimmung von 5-Hydroxytryptamin (Enteramin, Serotonin) in menschlichem Blut gibt T. P. WAALKES¹ an. Sie wertet die Fluoreszenz von 5-Hydroxytryptamin aus. Nach Ermittlung optimaler Bedingungen ergibt sich folgendes *Verfahren*. Man fängt das Blut in siliconierten Gefäßen auf, die zur Gerinnungshemmung eine 1% ige Lösung von Dinatriumäthylendiamintetraacetat in isotonischer Natriumchloridlösung in solcher Menge enthalten, daß sie 10% des Blutes ausmacht. 3 ml Blut pipettiert man in ein 30 ml-Glasstopfenglas, setzt 12 ml entionisiertes Wasser zu und schüttelt 1 min kräftig. Dann setzt man nach jedesmaligem Schütteln der Reihe nach 3,5 ml 10% ige Zinksulfatheptahydratlösung, 2,1 ml 1 n Natronlauge und 1,5 ml gesättigte ÄDTA-Lösung zu. In Plastikgläsern zentrifugiert man 30 min bei 14000 U/min. Zu 18 ml Überstand gibt man in einem 75 ml-Glasstopfenglas etwa 7 g „Salzgemisch“ (125 g Na_2SO_4 + 40 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), so daß eine gesättigte Lösung von $\sim \text{pH}$ 12,5 resultiert. Jetzt sind 2 Wege möglich. 1. Man schüttelt die gesättigte Lösung 5 min mit 40 ml Äthylacetat, zentrifugiert und gibt 38 ml der organischen Phase auf eine kleine

Säule, wie sie zur Histaminbestimmung angegeben ist², und läßt mit 1 ml/Std durchlaufen. Man wäscht nacheinander mit 3 ml 50%igem Äthanol und 3 ml Wasser und eluiert mit 0,6 ml 5 n Salzsäure gefolgt von 0,4 ml Wasser. Mit Licht von 300 m μ regt man an und mißt die Fluoreszenz bei 540 m μ . — 2. In einem 50 ml-Glasstopfenglas schüttelt man die gesättigte Lösung 3 min mit 20 ml n-Butanol, zentrifugiert, pipettiert 21,5 ml der Butanolphase in ein 50 ml-Glasstopfenglas, setzt 20 ml gewaschenes n-Heptan und 0,1 ml 2 n Salzsäure zu, schüttelt 2 min und zentrifugiert. Nach sorgfältigem Absaugen der organischen Phase verbleiben 0,9 ml saure Phase, von der man 0,70 ml in ein kleines Glas pipettiert und mit 0,2 ml konz. (12 n) Salzsäure versetzt. Fluorimetrie wie unter 1. Die Werte entnimmt man einer Standardbestimmung mit einer täglich anzusetzenden Lösung von 1 μ g Serotonin/Milliliter. In guter Übereinstimmung mit der Literatur betragen die Werte 0,10—0,17 μ g/ml Blut Gesunder.

¹ J. Lab. clin. Med. **53**, 824—829 (1959). Nat. Heart Inst., Bethesda, Md. (USA). — ² McINTIRE, F. C., L. W. ROTH u. J. L. SHAW: J. biol. Chemistry **170**, 537 (1947).
E. MÜLLER, Würzburg

Zur colorimetrischen Bestimmung von Cystein eignet sich nach H. F. LIDDELL und B. SAVILLE¹ die früher von B. SAVILLE² beschriebene Hydrolyse von S-Nitrosothiolen in Gegenwart von Quecksilber(II)-ionen unter Bildung der äquivalenten Menge salpetriger Säure, welche zur Ausbildung eines Azofarbstoffes herangezogen wird. — *Reagentien.* Lösung A. 5 ml 0,01 m Natriumnitritlösung ($\sim$ 0,7 g/l) werden zu 40 ml n Schwefelsäure gegeben und zu 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Lösung B. 5 g Ammoniumsulfaminat in 1000 ml Wasser. Lösung C. 4 Vol. einer 3,44%igen Lösung von Sulfanilamid in 0,4 n Salzsäure werden mit 1 Vol. 1%iger Quecksilber(II)-chloridlösung in 0,4 n Salzsäure vermischt. Lösung D. 10 g N-1-Naphthyläthylendiamindihydrochlorid werden in siedendem, eine Spur konz. Salzsäure enthaltendem Methanol gelöst, schwach abgekühlt und mit 2 g aktiver Holzkohle versetzt. Man hält die Temperatur der Mischung wenige Minuten auf 50° C, filtriert und gibt zum abgekühlten Filtrat unter Umschütteln 400 ml Äther. Das ausgefallene reine N-1-Naphthyläthylendiamindihydrochlorid wird nach dem Absaugen mit Äther gewaschen und schnell bei 40—50° C getrocknet. 1 g wird in 0,4 n Salzsäure unter Rühren zu 1 l gelöst und gut verschlossen aufbewahrt. — *Eichkurve.* Aus reinem (L- oder DL-) Cysteinhydrochlorid stellt man sich Standardlösungen in 0,01 n Salzsäure her, welche 1—70 μ g Cystein/ml enthalten. In 25 ml-Meßkölbchen versetzt man 1,00 ml Cysteinlösung mit 5 ml Lösung A und nach 4—5 min mit 1 ml Lösung B. Einige Sekunden wird kräftig geschüttelt und nach 1—2 min schnell mit 10 ml Lösung C (Pipette mit erweiterter Spitze) versetzt. Man füllt mit Lösung D zur Marke auf und photometriert gegen einen analog angesetzten Blindwert (Spekker-Absorptiometer, Ilford-Filter Nr. 605, 1 cm- oder 3 cm-Küvette). — Bei der Untersuchung von Cysteinproben kann man die vorstehende Arbeitsweise noch vereinfachen, indem man nach Zugabe von Lösung B 1—2 min stehen läßt und dann einfach mit einer Mischung von 10 Vol. Lösung C und 4 Vol. Lösung D auffüllt. Die Messung erfolgt in diesem Fall wegen der langsameren Farbentwicklung nach 20 min. — Cysteingehalte von 1 und 10 μ g/ml können noch mit einer Genauigkeit von ± 10 bzw. $\pm 2\%$ bestimmt werden.

¹ Analyst **84**, 188—190 (1959). Chem. Def. Exp. Establ., Poston Down, Salisbury, Wilts. (England). — ² Analyst. **83**, 670 (1958); vgl. diese Z. **171**, 120 (1959).

H. GARSCHAGEN

Die papierelektrophoretische Trennung von freiem Alanin, Glykokoll, Histidin, Arginin, Lysin, Ornithin und „Fast-Arginin“ aus Blutserum gelingt nach G. DONOVAN, M. SOLOMON und I. STĂNCESCU¹ auch bei niedrigen Spannungen (17,5 V/cm),

wenn eine genügend lange Wanderungsstrecke zur Verfügung gestellt wird. Mittels einer von den Verf. beschriebenen „Entrollungsmethode“ kann eine nutzbare Elektrophoresestrecke bis zu 45 cm (von welchem für obiges Trennproblem jedoch nur 33 cm erforderlich sind) erreicht werden. Der Vorgang beruht darauf, daß der Elektrophoresestreifen zunächst in dem einen Elektrolytbehälter aufgerollt ist, und mit dem Fortschreiten der elektrophoretischen Wanderung in den anderen hinübergezogen wird.

¹ Rev. Chim. (Bukarest) **2**, 305–312 (1957). Inst. f. Pädiatrie, Bukarest (Rumänien).
H. GARSCHAGEN

Über die Chromatographie argininhaltiger, synthetischer Dipeptide an Carboxylaustauscher berichten T. ANDO, S. ISHII und M. KIMURA¹. Aus Amberlite IRC-50 (XE-64) werden die in Frage stehenden Peptide besser mit einer Pufferlösung von pH 8 als von pH 6 wie üblich eluiert, was durch eine Tabelle belegt wird. Ein saures Partialhydrolysat von Clupeinsulfat läßt sich am gleichen Austauscher mit 0,1 m Natriumboratpufferlösung von pH 8,0 gut trennen. Die Trennung gelingt besser, wenn man den Natriumchloridgehalt des Puffers von 0,1 n über 0,25; 0,6; 1,0 auf 1,5 n steigert.

¹ Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **31**, 255–256 (1959). Fac. Sci., Univ. Tokyo (Japan).
E. MÜLLER, Würzburg

Colorimetrische Bestimmung von Penicillamin in Geweben. Die bei Zugabe von Eisen(III)-chlorid und Kaliumcyanid zu Penicillamin auftretende Blaufärbung nutzt P. R. PAL¹ zur colorimetrischen Bestimmung in Geweben aus. Zur Aufstellung der Eichkurve werden verschiedene Mengen einer $1 \cdot 10^{-3}$ m Penicillaminhydrochloridlösung (0,1–0,8 μ Mol) in konischen, graduierten Zentrifugengläsern auf 2 ml mit Wasser aufgefüllt, mit 0,5 ml 0,2 m Kaliumcyanidlösung und 0,5 ml $1,5 \cdot 10^{-2}$ m Eisen(III)-chloridlösung versetzt, 5 min im Wasserbad auf 65° C erwärmt und nach dem Abkühlen auf 5 ml aufgefüllt. Man zentrifugiert und mißt die Extinktion der blauen Lösung bei 645 m μ . — Bei der Untersuchung von Gewebextrakten (1 g Gewebe in 6 ml Wasser) werden diese zunächst 10 min bei pH 5–6 auf 100° C erhitzt, um das Eiweiß zu entfernen. Mengen zwischen 0,2 und 1,0 μ Mol Penicillamin werden zu 96–100% wiedergefunden (Ascites Tumor-Zellen, Rattenmuskel- und -leber, Serum). Die oxydierte Form von Penicillamin sowie Glutathion geben keine Färbung. Cystein gibt eine schwache Färbung.

¹ J. biol. Chemistry **234**, 618–619 (1959). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

URSULA BAUMANN

Verschiedene turbidimetrische Methoden zur Bestimmung des Plasma-Fibrinogens¹ vergleicht D. A. PODMORE² mit der gebräuchlichen Kjeldahl-Methode³ und erhält nach allen Methoden im Bereich von 0,12–0,50 g Fibrinogen/100 ml Plasma befriedigende Werte. — *Ausführung.* Zu allen Bestimmungen wird Plasma mit einem Zusatz von 2 mg Natriumoxalat/ml Blut verwendet. — *Methode 1:* Man mischt 0,5 ml Plasma mit 5,0 ml Natriumsulfatlösung (105 g wasserfreies Na₂SO₄/l), läßt 3 min stehen und mißt die Trübung gegen eine Kontrolllösung aus 0,5 ml Plasma und 5,0 ml 0,9%iger Natriumchloridlösung in einem Graukeil-Photometer mit Grünfilter (Ilford 625) in einer 1 cm-Küvette. *Methode 2* (nach PARFENTJEV¹): Zu 0,25 ml Plasma gibt man 0,25 ml 0,9%ige Natriumchloridlösung und 4,5 ml 13,33%ige Ammoniumsulfatlösung und mißt die optische Dichte in einem Unicam-Spektrophotometer bei 450 m μ in einer 1 cm-Küvette gegen eine Kontrolllösung von 0,25 ml Plasma + 4,75 ml 0,9%ige Natriumchloridlösung. — *Methode 3* (nach PARFENTJEV, modifiziert für die Messung in einem Graukeil-Photometer): Zu 0,5 ml Plasma gibt man 4,5 ml 13,33%ige Ammoniumsulfatlösung

und mißt wie unter 1 beschrieben gegen eine Kontrolllösung von 0,5 ml Plasma + 4,5 ml 0,9%ige Natriumchloridlösung. *Methode 4* (nach STIRLAND⁴): Das Plasma wird mit 1%iger Natriumchloridlösung im Verhältnis 1:16 verd., ein aliquoter Teil 15 min bei 56° C inkubiert und die optische Dichte in einem Unicam-Gerät bei 650 m μ in einer 1 cm-Küvette gemessen. Als Kontrolllösung verwendet man nicht inkubiertes, verd. Plasma.

¹ PARFENTJEV, I. A., M. L. JOHNSON u. E. E. CLIFFTON: Arch. Biochem. Biophysics **46**, 470 (1953). — ² Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 242—245 (1959). Royal Infirmary, Sheffield (England). — ³ CULLEN, G. E., u. D. D. VAN SLYKE: J. Biol. Chemistry **41**, 587 (1920); vgl. diese Z. **111**, 235 (1937/38). — ⁴ STIRLAND, R. M.: Lancet **1**, 672 (1956).
URSULA BAUMANN

Über die chromatographische Trennung von Oxytocin und Vasopressin berichten A. V. SCHALLY, H. S. LIPSCOMB und R. GUILLEMIN¹. Nach bekannten Verfahren trennen Verff. die beiden Hormone an der Carboxymethylcellulosesäule und bestätigen damit die Ergebnisse anderer Autoren.

¹ Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **31**, 252—254 (1959). Baylor Univ. College Med., Houston, Tex. (USA).
E. MÜLLER, Würzburg

Zum Studium der gravimetrischen Bestimmung von Insulin haben F. HORÁK, J. GAŠPERÍK, J. ŠAFÁŘ und H. PELZOVÁ¹ die Inaktivierung von Initiationsfibrillen untersucht und festgestellt, daß es eine gewisse Grenzkonzentration gibt, die in weiterem Zeitverlauf nicht geändert wird, jedoch beträchtlich niedriger ist, als die Grenze der aktiven Endstadien von frisch bereiteten Gelen. Die normale Menge der aktiven Endstadien kann regeneriert werden, indem man die alten Gele einfach durch eine Injektionsnadel durchdrückt. — *Arbeitsvorgang*. Etwa 0,5 g der Probe werden genau abgewogen, in schwach angesäuertem Wasser (n HCl) gelöst und auf ein Volumen von 250 ml aufgefüllt. Man bringt auf pH 2 und filtriert das Gemisch über ein Glasfilter G 3, das vorher mit 20%igem Ammoniak gewaschen worden ist. In 80 ml-Zentrifugiergläser werden je 60 ml der Insulinlösung, 15,7 ml dest. Wasser, 1 ml 20%ige Schwefelsäure und 3,3 ml verdünnte Fibrillen (2 ml des Ausgangsgeles + 18 ml 0,05 n Salzsäure) pipettiert, das Gemisch wird 20 Std unter 48° C im Thermostat gehalten. Dann setzt man nochmals 3,3 ml verdünnte Fibrillen zu, beläßt weitere 20 Std im Thermostat und zentrifugiert nach dem Erkalten 45 min. Die Flüssigkeit über den Fibrillen wird vorsichtig abgossen, und die Fibrillen werden in Probiergläser von 10 ml quantitativ übertragen und mit 4 Lösungen gewaschen, nämlich mit 3 mal 5 ml einer Lösung von 99 ml 63%igem Äthanol + 1 ml n Salzsäure + 1 g NH₄Cl, dann mit 1 mal 5 ml einer Lösung von 99 ml 95%igem Äthanol + 1 ml n Salzsäure, hierauf mit 1 mal 5 ml einer Lösung von 99 ml dest. Wasser + 1 ml n Salzsäure und anschließend mit 1 mal 5 ml der Mischung von 95%igem Äthanol + n Salzsäure (99:1). Zuletzt wäscht man mit 3 mal 5 ml Aceton. Nach dem Zentrifugieren trocknet man die Probiergläser über Phosphorpentoxyd (Vakuum) und wägt das vollkommen trockene Insulin. Wenn man mit einer Einwaage von 0,05 g arbeitet, verwendet man 10 mal weniger Waschlösungen. Bei der Bereitung des Initiationsgeles muß die Tatsache berücksichtigt werden, daß das Schweineinsulin im Gel, das aus Rinderinsulin hergestellt wurde, nicht quantitativ ausgeschieden wird. In dem aus Schweineinsulin hergestellten Gel kann man das Rinder- und auch das Schweineinsulin quantitativ ausscheiden.

¹ Čsl. Farm. **8**, 208—211 (1959) [Slowakisch]. (Mit dtsh. u. engl. Zus.fass.) Slow. Techn. Hochsch. Bratislava und Organopharma, Prag (ČSR).

Z. STEJSKAL